



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 G02B 1/11, H01J 5/08, 5/16, 29/88, 29/89, B32B 7/02, G09F 9/00	A1	(11) 国際公開番号 WO99/44080 (43) 国際公開日 1999年9月2日(02.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00841 (22) 国際出願日 1999年2月24日(24.02.99) (30) 優先権データ 特願平10/42432 1998年2月24日(24.02.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 尾山卓司(OYAMA, Takuji)(JP/JP) 山田朋広(YAMADA, Tomohiro)(JP/JP) 〒221-0863 神奈川県横浜市神奈川区羽次町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: LIGHT ABSORPTION ANTIREFLECTIVE BODY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 光吸収性反射防止体とその製造方法 (57) Abstract A light absorption antireflective body comprising a first layer of light absorbing film, a second layer made of a material slightly absorbing light in the visible region, and a third layer made of a material having a refractive index of below 1.55, the three layer being formed in multilayer in order from the base; having a sufficient low reflective power in a wide wavelength range, a low luminous transmittance suitable for improving the contrast of a display, and an electromagnetic wave shielding capacity; being variable in transmittance and reflected color tone; and being excellent in productivity. A method of producing such a light absorption antireflective body is also disclosed. <div data-bbox="958 1239 1429 1911"><p>入射光 INCIDENT LIGHT</p><p>13 12 11 10</p></div>		

(57)要約

基体上に、基体側から光吸収膜の第1層と、可視光領域において微吸収を有する材料からなる第2層と、屈折率が1.55よりも小さい材料からなる第3層とが順次形成された、広範囲の波長領域において十分な低反射性能を有し、ディスプレイのコントラスト改善に適する低い視感透過率と、電磁波遮蔽性能を有し、透過率、反射色調に自由度があり、かつ生産性にも優れる光吸収性反射防止体とその製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	CA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャド
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BH	バーレーン	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CH	スイス	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CI	コートジボワール	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CN	中国	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタリカ	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
		KR	韓国	RU	ロシア		

明 細 書

光吸収性反射防止体とその製造方法

技術分野

本発明は、光吸収性反射防止体とその製造方法に関する。

背景技術

近年、コンピュータの急速な普及とともに、端末オペレータの作業環境を改善するために、ディスプレイ表面の反射低減や陰極線管（CRT）表面の帯電防止が要求されている。最近では、さらに、コントラスト向上のためにパネルガラスの透過率を低下させたり、極低周波の電磁波を遮蔽することも要求されている。

これらの要求に応えるために、（１）パネル表面に導電性の反射防止膜を設ける、（２）CRTなどの表示画面用フェイスプレート表面に導電性反射防止膜を設け、これをパネル表面に樹脂で貼り付ける、（３）両面に導電性反射防止膜を設けたフィルタガラスをブラウン管の前面に設置する、などの方法が採られている。

反射防止膜の従来例としては次のようなものが知られている。例えば、"Optical Thin Films User's Handbook" J. D. Rancourt, McGRAW-HILL, pp128(1987)には屈折率 2.35 の基体上に複素屈折率 $(n - ik) = 2 - 2i$ の吸収膜と $n = 1.65$ の透明膜を、この順にそれぞれ、3 nm、75.8 nm 形成した場合の分光反射曲線が示されている。

しかし、この場合、提示されているのは理論的計算値である、そして、反射特性は反射防止の基本構成である透明 2 層膜が示す反射特性であって、単一波長でのみ反射をゼロにする、いわゆる「Vコート」に相当するものであり、広範囲の波長領域（例えば 500～650 nm）において低反射性を示すものではなかった。

また、米国特許 5091244 には、基体側からの入射光（膜面側とは反対側からの入射光）に対する反射を低減させるための構成として、基体側から順に遷移金属窒化物膜、透明膜を、それぞれ 6～9 nm、2～15 nm の膜厚で形成することが記載されている。

適当な光学定数を有する吸収膜を薄く形成した場合、基体側からの反射率が下

がることは、例えば"Thin-Film Optical Filters"H. A. Macleod, McGRAW-HILL, 2nd Ed., pp65-66(1989)に記載のとおりであり、前記米国特許5 0 9 1 2 4 4の提案では、さらにSiO₂を薄く(2~15 nm)積層している。

しかし、米国特許5 0 9 1 2 4 4のSiO₂を薄く積層した構成は、基体側からの反射低減を目的として設計された膜厚による構成となっている。吸収膜を含む多層膜の場合、表裏面の反射は全く異なるため、基体側からの反射低減のために提案されたこの構成では、膜面側からの反射率は可視光領域にわたって約10%であり、低反射性能は全く得られない。

また、前記米国特許5 0 9 1 2 4 4には、膜面側の反射を低減させる構成として、ガラス/遷移金属窒化物/透明膜/遷移金属窒化物/透明膜の4層構成が例示されている。しかし、その目的とするところは、可視光線透過率を50%以下にすることであり、吸収層を2層に分け、層数を4層以上とすることによってこれを実現させており、製造コストの点から実用上問題があった。

特開平9-156964には、光吸収層の耐酸化性を高めるために、高屈折率の透明バリア膜を該光吸収性膜と低屈折率膜の中間に設けた構成が記載されている。しかし、この構成では、透過率を下げるために光吸収膜の膜厚を厚くすると、低反射波長範囲が狭くなり、かつボトム反射率が上昇する結果、反射防止膜としての性能が損なわれる問題があった。

また、前記特開平9-156964に記載の、幾何学的膜厚(以下、単に膜厚という)15~30 nmの光吸収膜、膜厚10~40 nmの透明高屈折率膜、膜厚50~90 nmのシリカ膜が順次形成された構成では、視感反射率はかなり低い値を示すが、短波長側の反射率低減が充分でなく、また、反射色調が強い青色系統となり、色調を選択できない問題があった。

また、近年CRTにおいては、高コントラスト化への要求からパネル用ガラス素地(以下単にパネル素地という)の透過率は年々低下する傾向にあり、いわゆる「ダークティント」パネルでは40%程度の透過率を有している。これらの着色パネル素地の透過率と前記特開平9-156964等に表示されている吸収膜を構成要素に用いた反射防止膜とを組み合わせると総透過率は減少する。総透過率を減少させることは、高コントラスト化のためには好ましい結果を与えることが

多いが、当初予定の透過率（明るさ）が変わることとなり好ましくない。

すなわち、ブラウン管全体の設計としては、パネル素地＋光吸収性反射防止膜の最終透過率が問題となる。最も好ましい透過率はブラウン管の機種ごとに異なるため、限られた種類のパネル素地で最も好ましい透過率を実現することは困難である。このため、むしろ積極的に光吸収性反射防止膜の透過率を制御し、数種類のパネル素地との組み合わせにより所望の最終透過率を有するブラウン管用パネルを得ることが望まれている。

上記の事情は、ブラウン管用パネルガラスへ直接反射防止膜を施す場合に限らず、例えば、プラスチックフィルムへ光吸収性反射防止膜を施した後、CRTパネルガラスへ後から貼り付けるという手法をとる場合にも全く同様である。すなわち、最終的なブラウン管の設計上において、フィルム上の光吸収性反射防止膜の透過率を任意に選択できることが望まれている。

本発明は、従来技術の上述のような欠点を解消し、広範囲の波長領域における十分な低反射性能と、電磁波を遮蔽するに十分な低表面抵抗値と、ディスプレイのコントラスト改善に適する低い視感透過率とを有し、かつ、透過率および反射色調にも自由度があり、生産性にも優れた光吸収性反射防止体とその製造方法の提供を目的とする。

発明の開示

本発明は、基体上に、基体側から光吸収膜の第1層と、波長400～700nmにおいて微吸収を有しかつ消衰係数が波長400～700nmにおいて短波長側ほど大きい材料からなる第2層と、波長400～700nmにおいて透明で屈折率が1.55未満の材料からなる第3層とが順次形成されていることを特徴とする光吸収性反射防止体とその製造方法を提供する。

本発明において第2層として用いる微吸収膜は、波長400～700nmの領域（以下、可視光領域ともいう）の短波長側の反射率を下げるのに有効（特に本発明における光吸収膜の膜厚が厚い場合に有効）であり、第2層に透明膜を用いた場合に比べ、低反射波長領域を十分に広げ、かつ、可視光領域の中央部に反射の極大値を有するような反射スペクトルを実現させるのに有効である。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一例の模式的断面図である。

図 2 は、実施例および比較例において用いられた、シリコンターゲットに印加する電圧の時間変動を示すグラフである。

図 3 は、例 1 の光吸収性反射防止体の分光反射率および分光透過率を示すグラフである。

図 4 は、例 1 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 5 は、例 2 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 6 は、例 3 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 7 は、例 4 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 8 は、例 5 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 9 は、例 6 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 10 は、例 7 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 11 は、例 8 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 12 は、例 10 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 13 は、例 12 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 14 は、例 13 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 15 は、例 14 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 16 は、熱処理後の例 2 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 17 は、熱処理後の例 5 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

図 18 は、本発明における光吸収膜と微吸収膜と低屈折率膜の、最終透過率による最適膜厚と微吸収膜の 400 nm における消衰係数の相関を示すグラフである。

図 19 は、本発明の光吸収性反射防止体を利用した例を示す図である。

図 20 は、例 11 の光吸収性反射防止体の分光反射率を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

第 2 層は、良好な結果が得られることから、消衰係数が波長 400 nm において 0.05～0.6 であることが好ましい。また、第 2 層は、良好な結果が得ら

れることから、屈折率が1.8以上であることが好ましい。屈折率の上限は特に制限されないが、3.0以下であることが好ましい。

第2層は、シリコン窒化物を主成分とする材料からなることが好ましい。例えば、微量の酸素を含有するシリコン窒化物膜が好ましい。シリコン窒化物を主成分とする材料からなる膜の場合は、成膜条件の変更で消衰係数を容易に調整できる。

その他、ビスマスの酸化物を主成分とする材料やクロムの酸化物を主成分とする材料なども好ましい。

第1層の光吸収膜としては、その上に形成される第2層および第3層との光干涉効果により、表面反射率を実質的に低減させる材料を用いる。

好ましい第1層の材料としては、金および／または銅を含有する材料などが挙げられる。より具体的には、金、金合金、金合金の窒化物、金合金の酸窒化物、金合金の炭窒化物、銅、銅の窒化物、銅の酸窒化物、銅合金の炭窒化物銅合金、銅合金、銅合金の窒化物、銅合金の酸窒化物、銅合金の炭窒化物などが挙げられる。

本発明においては、特に、第1層として、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる1種以上の金属の窒化物を主成分とする材料からなる膜を用いることが好ましい。前記の金属の窒化物を主成分とする材料からなる膜は、可視光領域における屈折率および消衰係数の分散関係から好ましく、その光学定数の値により、可視光領域での低反射領域が広がる特長がある。

光吸収膜に2種以上の材料を用いる場合、1) 複合材料として用いてもよく、2) 異なる材料からなる膜を合計膜厚が5～40nmとなるように積層して用いてもよい。

さらに、チタン窒化物を主成分とする膜は、可視光領域における光学定数の値が適当で、後述する第3層として好適なシリカ膜および第2層の微吸収膜とよくマッチングして反射率を低減させる。また、吸収係数の値が適当で、ほどよい光吸収率を得るための膜厚が数nm～数十nmの範囲となるため、生産性、再現性の点からも特に好ましい。

ジルコニウム窒化物を主成分とする膜も、可視光領域における光学定数の値が

適当である。また、ジルコニウム窒化物を主成分とする膜を用いた場合は、チタン窒化物を主成分とする膜を用いた場合よりも得られる光吸収性反射防止体の透過色が青みがかかるため、青系の透過色調が望まれる場合はジルコニウム窒化物を主成分とする膜を用いることが好ましい。透過色は成膜条件にも依存するが、膜材料自身に由来する部分もあり、ジルコニウム窒化物を主成分とする膜の方が、チタン窒化物を主成分とする膜よりも青みがかった透過色を得ることが容易である。

一方、光吸収膜中の酸素の存在により、酸化物である基体や上層（第3層）のシリカ膜との付着力が向上する効果が見出された。したがって、光吸収膜の光学定数が好ましい範囲に保たれるかぎり、光吸収膜中に酸素が含まれることが好ましい場合もある。

チタン窒化物を主成分とする膜（以下TiN光吸収膜という）の場合では、光学定数と比抵抗の点から、膜中におけるチタンに対する酸素の原子割合（以下、単に酸素／チタン比という）が0.5以下であることが好ましい。この割合が0.5超では、酸窒化チタン膜となり、比抵抗が上昇するとともに、光学定数が不適当となり、表面抵抗値、反射防止効果ともに不十分となる。酸素／チタン比の下限は特に制限されないが、0.01以上であることが好ましい。

通常のスパッタリング法によりTiN光吸収膜を形成する場合、真空槽の残留ガス分などにより膜中に酸素が混入することが避けられない。膜中の酸素がTiN光吸収膜の光学特性に及ぼす影響についてはこれまであまり知られてなく、本発明における光吸収層としての性能に及ぼす影響については全く知られていなかった。

本発明者らは、TiN光吸収膜の成膜条件とTiN光吸収膜中の酸素量の関係、および本発明における光吸収層としての性能との関係について鋭意研究した結果、本発明におけるTiN光吸収膜としては、光学定数の観点から、酸素／チタン比が0.11～0.33の範囲にあることが好ましいことを見出した。酸素／チタン比が0.33超では、TiN光吸収膜の光学定数の波長依存性が好ましい範囲からずれて、低反射特性が低下する傾向を示す。また、酸窒化膜となるため比抵抗も上昇し、表面抵抗値が $1\text{ k}\Omega/\square$ を超えて、電磁波遮蔽が不十分となる

傾向を示す。一方、酸素／チタン比が0.11未満では、メタルリッチとなりやはりTiN光吸収膜の光学定数の波長依存性が好ましい範囲からずれて、低反射特性が低下する傾向を示す。

第3層としては、シリコンと酸素とを含有する材料からなる膜を用いることが好ましい。特に、シリカ膜（好ましくは屈折率1.46～1.52、特に好ましくは屈折率1.46～1.47のシリカ膜）を用いることが好ましい。

本発明における各層は従来の各種成膜方法、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法、ゾルゲル法などで形成できる。

DCスパッタリング法は、膜厚の制御が比較的容易であること、低温基体上に形成しても実用的な膜強度が得られること、大面積化が容易なこと、いわゆるインライン型の設備を用いれば積層膜の形成が容易なこと、などの点から好ましい。また、光吸収膜が好ましい光学定数を持つように成膜条件を調整することが比較的容易であることも、DCスパッタリング法の有利な点である。

また、インライン型のスパッタリング装置を用いる場合は、搬送の幅方向の膜厚分布は、マスク板の設置やカソード磁石の磁場強度分布などによりある程度調整できる。このため、基体としてディスプレイの前面に用いられる基体を用いる場合、基体の周辺部の膜厚を中央部に比べてわずかに厚く設定できる。このような膜厚分布を基体上で持たせることにより、中央から画面の周辺部を見る場合に、光の斜め入射効果により反射色が黄色または赤色にずれる現象を抑制でき、実用上好ましい。

真空蒸着法は基体加熱が必須となること、大面積化が困難なこと、よい窒化物を得るのが比較的難しいことなどが欠点であるが、比較的小さい、高温に耐える基体材料であれば、プロセスとしては最も完成されているので有利である。

CVD法はさらに高温を必要とし、膜厚分布の点から大面積化が困難であるが、よい窒化物を得るには優れた方法である。

ゾルゲル法は、ブラウン管への表面処理技術としての実績がある。よい窒化物を得るのは比較的困難であり、1枚ずつのバッチ処理となるが、設備投資が小さいため少量生産時にはコスト面で有利となる可能性がある。

本発明では、第1層と第2層を、比較的好ましい光学定数が得られやすいスパ

スパッタリング法により形成した後、第3層を、成膜コストの優れる湿式法のスピニングコートにより形成することもできる。この場合、スピニングコート液によっては、第2層を侵食する場合があります、その結果所望の特性が得られない場合がある。例えば、0.1 N塩酸、テトラエトキシシランおよびエチルアルコールからなるスピニングコート液を用いる場合などは、第2層の保護膜として、耐久性の良い酸化膜や窒化膜をスピニングコートの前に形成しておくことが好ましい。また、第1層をCVD法により形成し、第2層を真空蒸着法で形成した後、第3層を、成膜コストの優れる湿式法のスピニングコートにより形成することもできる。

以上のように、本発明の光吸収性反射防止膜の形成手法として、いくつかの手法を示したが、本発明はこれらに限定されない。

生産性の観点からは、第1層、第2層および第3層をスパッタリング法により形成することが好ましい。特に、第1層と第2層とを同一のガス雰囲気内で形成することが好ましい。

本発明において、第1層にTiN光吸収膜、第2層に窒化不足の窒化シリコン膜（以下微吸収性窒化シリコン膜という）、第3層にシリカ膜を用いた場合、量産性に優れたいわゆるインライン型のスパッタリング装置で、第1層と第2層とを同一チャンバ（チャンバAという）内で成膜できる。したがって、ガス分離のためのチャンバは、続いて上層に形成されるシリカ膜（第3層）成膜用のチャンバとチャンバAとの間にのみ設ければよく、きわめて効率的である。

第1層をTiN光吸収膜等の窒化膜とし、第2層を微吸収性窒化シリコン膜とすれば、第1層と第2層とを同一チャンバ内で成膜でき、生産性の点できわめて有利である。

また、第2層の微吸収性窒化シリコン膜に起因し、TiN光吸収膜と最外層のシリカ膜の付着力が向上する効果も得られる。

TiN光吸収膜は、金属チタンターゲットを窒素ガスの存在下でDCスパッタリングしたものを用いることが、生産性の点から最も好ましい。

スパッタリングガスは、TiN光吸収膜の光学定数を好ましい範囲とするために、窒素と希ガスを主成分として含んでおり、該窒素の割合が3～50体積%、特に5～20体積%であるようにすることが好ましい。これよりも窒素の割合が

少ないと、チタン過剰のTiN光吸収膜となり、低反射波長領域が狭まる。また、これよりも窒素の割合が多いと、窒素過剰のTiN光吸収膜となり、低反射波長領域が狭まるとともに、TiN光吸収膜の比抵抗が高くなり表面抵抗値が大きくなる。

ターゲットに印加する電力密度は、 1 W/cm^2 以上とすることが好ましい。これは、成膜速度を工業生産に適応できるほど十分に速く保つとともに、成膜中にTiN光吸収膜に取り込まれる不純物の量を低く保つためである。特に、膜中に取り込まれる酸素の量を抑制する働きが大きい。

また、このときターゲットに印加する電力密度は 10 W/cm^2 以下とすることが好ましい。これは、適当な光学定数を有するTiN光吸収膜を得るとともに、ターゲットへの過度の電力投入によるターゲットまたはカソードの溶解や異常放電の頻発を避けるためである。すなわち、 10 W/cm^2 超の電力を投入すると、純窒素雰囲気にしてもTiリッチのTiN光吸収膜となり、所望の組成が得られなくなるとともに、ターゲットおよびその周辺部品が加熱され、アーキングの発生や場合によっては加熱部位の溶解が起きる危険がある。

ターゲットやスパッタリングガスの組成に少量の不純物を含むことは、最終的に形成された薄膜が実質的にTiN光吸収膜の光学定数を有する範囲においてはなんら問題はない。また、ターゲットとして窒化チタンを主成分とする材料を用いて、スパッタリングによりTiN光吸収膜を形成してもよい。

第3層としてのシリカ膜は、導電性のシリコンターゲットを酸素ガスの存在下でDCスパッタリングしたものをを用いることが、生産性の点で好ましい。このとき、ターゲットに導電性を持たせるために少量の不純物(P、A1、B)を混入させることになる。本発明でいうシリカ膜とは、少量の不純物を含んでも、実質的にシリカとほぼ同じ屈折率を持つ膜をも含む。

シリコンのDCスパッタリングでは、ターゲットのエロージョン(侵食)領域の周縁部に付着した絶縁性のシリカ膜の帯電によってアーキングが誘発され、放電が不安定になったり、アークスポットから放出されたシリコンまたはシリカの粒子が基体に付着して欠陥となることがある。これを防ぐため、周期的にカソードを正電圧とすることにより、帯電を中和する方法が採られることが多く、これ

らの方法により成膜されたシリカ膜を用いることは、プロセスの安定性の点からきわめて好ましい。シリカの成膜方法としては、RFスパッタリングを用いてもよい。

本発明における各層の膜厚は、反射防止の観点から、第1層の膜厚が5～40 nm、第2層の膜厚が2～40 nm、かつ、第3層の膜厚が40～110 nmであることが好ましい。

第1層の膜厚は、透過を低くする（低透過性）観点および反射を低くする（低反射性）観点から、15～30 nm、特に18～30 nmであることが好ましい。第2層の膜厚は、低透過性および低反射性の観点から、10～40 nm、特に10～35 nmであることが好ましい。第3層の膜厚は、低透過性および低反射性の観点から、40～90 nm、特に40～80 nm、さらには50～80 nmであることが好ましい。

第3層にシリカ膜を用いた場合の膜厚は、低反射波長域を可視光領域の中心部に合わせることから、50～90 nmが好ましい。特に、55 nm超85 nm以下が好ましい。光吸収膜および微吸収膜との組合せにもよるが、シリカの膜厚が55 nm以下では長波長側の反射率が大きくなる傾向が現れ、85 nm超では短波長側の反射率の立ち上がりが長波長側にずれる傾向にある。

本発明においては、低透過性および低反射性の観点から、第1層から第3層までの総膜厚が、100 nm以上であることが好ましい。

本発明においては、第2層と第3層との間に、金属膜や金属窒化物膜を形成することが好ましい。これらの層は、光学的な性能に影響するものではなく、第3層形成時またはすべての膜が成膜された後に必要に応じて行われる熱処理（例えば、ブラウン管の成形過程における熱処理）時に、第1層および第2層が酸化されることを防止する層（以下バリア層という）として機能する。

バリア層としては、例えばクロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、アルミニウム、インジウム、スズおよびシリコンからなる群から選ばれる1種以上の金属を主成分とする膜、または前記金属の窒化物を主成分とする膜、またはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる1種以上の金属を主成分とする膜など

が挙げられる。

シリコンを主成分とする膜または透明なシリコン窒化物を主成分とする膜は、バリア性能に優れるうえ、第3層としてシリカ膜を導電性のSiターゲットを用いて成膜する場合は、ターゲット材料を増やす必要がない点で、生産上有利である。

透明なバリア層を用いる場合、屈折率がおよそ1.5～2.0の材料（例えばアルミニウム窒化物または透明なシリコン窒化物を主成分とする層）を用いた場合に最も許容膜厚が大きくなり、10nmの膜厚まで許容される。

バリア層は、銀膜を使用したいわゆるLow-Eガラスにおいては広く実施されており、例えば、米国特許4548691および特開昭59-165001には、銀膜上に続いて形成される酸化膜の成膜時に、銀膜が酸化されることを防ぐ目的で、バリア層を形成することが示されている。このように、このバリア層は、その下に形成されている別の層の酸化を防ぐために形成される薄膜であり、光学的には意味を持たないものである。

バリア層の膜厚は本来の反射防止性能を損なわないために10nm以下であることが望ましい。また、バリア層の膜厚が1nm未満であると耐熱性の向上が不十分となる。したがって、1～10nmの膜厚のバリア層を挿入すると耐熱性を効果的に向上させうる。特に、1～8nmであることが好ましい。

バリア層が光吸収性の金属膜等である場合、バリア層の厚さは5nm以下とすることが好ましい。

本発明の光吸収性反射防止体は、可視光領域における光吸収率が20～65%であることが好ましい。光吸収率がこの範囲外では、可視光領域における十分な反射防止性能が得られなくなる傾向にある。

また、本発明の光吸収性反射防止体の視感透過率（JIS R3106に基づく視感透過率）は、高いコントラストと低反射性が得られることから、30～65%、特に30～55%であることが好ましい。

また、第3層側からの入射光に対する反射率が、波長500～650nmにおいて0.6%以下であることが好ましい。さらに、波長450～500nmにおいて反射率が1.0%以下、特に0.6%以下、であることがより好ましい。

また、本発明の光吸収性反射防止体のシート抵抗値は、 $150 \sim 400 \Omega/\square$ であることが好ましい。

本発明において用いる基体としては、ガラス基体または有機材料からなる基体を使用できる。特に、ディスプレイ用の表示面の前面を構成する、ガラス基体またはプラスチック基体が好ましい。

ディスプレイの前面に用いられるガラス基体としては、例えば、ブラウン管を構成するパネルガラス自身や、ブラウン管に樹脂で貼り付けて使用されるフェイスプレートガラス、ブラウン管と操作者との間に設置されるフィルタガラスなどが挙げられる。その他、液晶表示パネルやプラズマディスプレイパネルなどのフラットパネルディスプレイの前面ガラスなどが挙げられる。

また、ディスプレイの前面に用いられるプラスチック基体としては、例えば、
1) ブラウン管や前記フラットディスプレイの前面ガラスに樹脂で貼り付けて使用されるPET（ポリエチレンテレフタレート）などの透明なフィルム状プラスチックや、
2) ブラウン管と操作者との間に設置されるフィルタ基体としての透明なプラスチックや、
3) フラットディスプレイの前面を形成する透明なプラスチック板などが挙げられる。

本発明の光吸収性反射防止体を利用した例を図19に示す。図19の(A)～(C)は、それぞれ、本発明の光吸収性反射防止体をCRT、パネルガラス、およびCRT前面に貼り付けられるプラスチックフィルムに応用した例を示す。

図19に示すような、観測者側の基体表面に光吸収性反射防止膜が形成された本発明の光吸収性反射防止体は、きわめて優れた反射防止特性を発現する。また、電磁波を発生する基体の表面に直接に光吸収性反射防止膜が形成されているので、電磁波をきわめて有効に遮蔽できる。なお、本発明の光吸収性反射防止体をフィルタガラスに応用する場合は、観測者とは反対側の基体表面にも反射防止膜を形成するとよい。

本発明の光吸収性反射防止体をパネルガラスに適用した場合は、次工程において、ブラウン管を構成するために他の構成部材（ファンネル等）と加熱、融着するなどの熱処理が行われる。その場合の熱処理は、約 450°C 、30分間の加熱を2回くり返すことで模擬的に行うことができる。本発明の光吸収性反射防止体

は、該熱処理前後の視感透過率の変化が8%以下であることが好ましい。

基体として、有機材料からなる基体を用いる場合は、基体と第1層との間にシリコン窒化物を主成分とする層を有することが好ましい。また、有機材料からなる基体は、ハードコート層を有することが好ましい。ハードコートの材料としてはアクリレートなどが挙げられる。

さらに、有機材料からなる基体は、第1層の成膜前に、真空中でプラズマ処理されることが好ましい。ハードコート層を有する場合は、ハードコート層付き基体についてプラズマ処理を行うことが好ましい。プラズマ処理は高周波(RF)プラズマ処理であることが好ましい。

プラズマ処理は、例えば、有機材料からなる基体を真空槽内に設置した後、基体の裏面に配置された電極に高周波電力を印加することにより実施され、基体面への投入電力を P (W/cm^2)、該電極の自己バイアス電位を V (V)としたとき、処理時間 t (sec)が $2P \cdot t / (V \cdot e \cdot \pi) > 5 \times 10^{-15}$ (e は電気素量であり、 1.6×10^{-19} (C))を満たすように行われる。

本発明においては、有機材料からなる基体を真空槽内に設置した後に槽内に導入するガスとして、酸素ガスを含まないガスを用いることが好ましい。さらに、酸素原子含有ガス(例えば、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素など)を含むガスを用いないことがより好ましい。

本発明においては、その他、界面の付着力の向上や色調調整のための付加的な薄膜層を適宜設けうる。

また、最表面に指紋がついた場合に拭き取りを容易にするために、最外層の上にフルオロカーボンを含む撥油性の有機膜を形成することもできる。形成手法としては、蒸着法や塗布乾燥法などがあり、いずれも光学的には影響を与えない程度の極薄膜を形成するものである。これらの処理を施すことにより、反射防止膜面が汚れにくく、また、汚れた場合にも容易に拭き取りうるので好ましい。

本発明の光吸収性反射防止体は、入射光の一部を吸収し、透過率を減少させるため、ディスプレイの前面ガラスに適用した場合、表面(観測者側)から入射して表示素子側表面で反射してくる光線の強度が減少し、表示光とこのバックグラウンド光との比を大きくしてコントラストを上げうる。

本発明の光吸収性反射防止体は優れた反射防止特性を示し、特に可視光領域の中央部に小さな極大値を有するように膜構成を調整できる。極大値を大きくする方向に膜構成を調整すれば、反射色調は緑系統となる。また、逆にこの極大値を小さくする方向に膜構成を調整すれば、反射色調は紫系統となる。シリカの膜厚が厚くなると青みを増し、逆にシリカの膜厚が薄くなると赤みを増す。また、光吸収膜の膜厚が厚くなると色が濃くなり、逆に光吸収膜の膜厚が薄くなると無色化に向かう。したがって、用途に応じて適宜膜厚を調整すればよい。

実施例

(例 1)

真空槽内に、金属チタンと、比抵抗 $1.2 \Omega \cdot \text{cm}$ の N 型シリコン（リンドーブ単結晶）とをターゲットとしてカソード上に設置し、真空槽を $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ まで排気した。真空槽内に設置したソーダライムガラス基体 10 上に次のようにして 3 層膜を形成し、図 1 に示すような光吸収性反射防止体を得た。

スパッタリングガスとしてアルゴンと窒素の混合ガス（窒素が 20 体積%）を導入し、圧力が約 $2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ になるようコンダクタンスを調整した。次いでチタンのカソードに負の直流電圧（投入電力密度約 4.0 W/cm^2 ）を印加し、チタンターゲットの DC スパッタリングにより、膜厚 26 nm の窒化チタン膜 11 を第 1 層の光吸収膜として成膜した（工程 1）。

次に、同一ガス雰囲気以内でシリコンのカソードに図 2 に示した波形の電圧（図 2 において、 V_N はターゲットに印加される負の電圧、 V_P はターゲットに印加される正の電圧である。）を印加し、シリコンターゲットの間欠 DC スパッタリング（投入電力密度約 1.0 W/cm^2 ）により、膜厚 26 nm のシリコン窒化物膜 12 を第 2 層の微吸収膜として形成した（工程 2）。以下、微吸収性のシリコン窒化物膜を微吸収 SiN_x 膜という。

次にガス導入を停止し、真空槽内を高真空とした後、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（酸素が 50 体積%）を導入し、圧力が約 $3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ になるようコンダクタンスを調整した。次いでシリコンのカソードに図 2 に示した波形の電圧を印加し、シリコンターゲットの間欠 DC スパッタリング（投入電力密度約 1.0 W/cm^2 ）により、膜厚 70 nm のシリカ膜 13（屈折率は約 1.47）を第 3 層の低屈折率膜として形成した（工程 3）。

得られた光吸収性反射防止ガラスの分光透過率を測定した。また、このサンプルの分光反射率を、ガラス基体の裏面に黒色ラッカーを塗布して裏面反射を消した状態で膜面側から測定した。得られた分光透過率の曲線 31 および分光反射率の曲線 32 を図 3 に示す。また、分光反射率曲線だけを拡大して図 4 に示す。非接触抵抗計で測定したシート抵抗値は約 $230 \Omega/\square$ であった。

また、工程 1 の後で窒化チタン膜付きガラス基体を取りだし、窒化チタン膜を

ESCAで分析したところ、原子比は、 $Ti : O = 1 : 0.16$ であった。

また、工程2の成膜だけを実施し、ガラス基体上に微吸収 SiN_x 膜を成膜した。微吸収 SiN_x 膜の光学定数を分光エリブソメトリにより測定したところ、 550 nm における屈折率は2.21、 400 nm 、 550 nm 、 700 nm における消衰係数はそれぞれ0.19、0.06、0.03であった。また、微吸収 SiN_x 膜をESCAで分析したところ、原子比は、 $Si : N : O = 1 : 0.93 : 0.20$ であった。

(例2)

例1の工程2の膜厚を 30 nm とした以外は例1と同様にして光吸収性反射防止ガラスを形成した。得られた光吸収性反射防止ガラスについて、例1と同様にして、分光反射率を測定した結果を図5に示す。窒化チタン膜成膜後、例1同様に基体を取りだし、窒化チタン膜をESCAで分析したところ、原子比は、 $Ti : O = 1 : 0.20$ であった。

(例3)

例1の工程2の膜厚を 34 nm とした以外は例1と同様にして光吸収性反射防止ガラスを形成した。得られた光吸収性反射防止ガラスについて、例1と同様にして、分光反射率を測定した結果を図6に示す。窒化チタン成膜後、例1同様に基体を取りだし、窒化チタン膜をESCAで分析したところ、原子比は $Ti : O = 1 : 0.18$ であった。

(例4)

例1の工程1と同様にして 15 nm の窒化チタン膜を形成した後、ターゲットへの投入電力密度を 0.80 kW/cm^2 にした以外は工程2と同様にして 22 nm の微吸収 SiN_x 膜を形成した。次いで工程3と同様にして、 78 nm のシリカ膜を形成し、光吸収性反射防止ガラスを得た。

得られた光吸収性反射防止ガラスについて非接触抵抗計で測定した結果、シート抵抗値は約 $250\ \Omega/\square$ であった。得られた光吸収性反射防止ガラスについて、例1と同様にして、分光反射率を測定した結果を図7に示す。

また、第2層の微吸収 SiN_x 膜のみを別に成膜し、微吸収 SiN_x 膜の光学定数を分光エリブソメトリで測定したところ、 550 nm における屈折率は2.

15、400 nm、550 nm、700 nmにおける消衰係数はそれぞれ0.13、0.05、0.03であった。また、微吸収SiN_x膜をESCAで分析したところ、原子比は、Si:N:O=1:0.93:0.25であった。

(例5)

例2の工程1および2と同様にして、26 nmの窒化チタン膜と、30 nmの微吸収SiN_x膜とを形成した。次いで、スパッタリングガスをアルゴンと窒素の混合ガス（窒素50体積%）とし、シリコンターゲットに図2に示す波形の電力（投入電力密度約1.0 W/cm²）を印加し、透明なシリコン窒化物膜（以下、透明SiN_x膜という）を膜厚約5 nmで形成した（バリア層）。次いで、例1の工程3と同様にして、膜厚70 nmのシリカ膜を順次形成した。得られた光吸収性反射防止ガラスについて、例1と同様にして、分光反射率を測定した結果を図8に示す。

(例6)

例5におけるシリカの膜厚を63 nmとした以外は例5と同様にして、光吸収性反射防止ガラスを形成した。得られた光吸収性反射防止ガラスの分光反射率を例5と同様にして測定した結果を図9に示す。

(例7)

例1と同様の装置およびターゲットを用い、真空槽を 1×10^{-5} Torrまで排気した。あらかじめ真空槽内にはPETフィルム（アクリレートハードコート付き、150 μm厚）を約10 cm角に切り出し、ガラス基体上に耐熱テープで貼り付けたものをセットしておき、次のようにして本発明の光吸収性反射防止フィルムを形成した。

(1) まずスパッタリングガスとしてアルゴンを導入し、圧力が 1×10^{-3} Torrになるようコンダクタンスを調整した。次いで、基体ホルダ（表面積約1200 cm²）に200 WのRF電力を1分間投入しRFプラズマ処理を行った。このとき、電極の自己バイアス電圧は-280 Vであり、 $2P \cdot t / (V \cdot e \cdot \pi) = 1.4 \times 10^{17}$ であった。

(2) 次いで、ガスをアルゴンと窒素の混合ガス（50体積%窒素）に切り替え、圧力を 2×10^{-3} Torrに調整し、シリコンターゲットに図2に示した波

形の電圧を印加してシリコンターゲットの間欠DCスパッタリング（投入電力密度約 1.0 W/cm^2 ）により、膜厚 2 nm の透明 SiN_x 膜を形成した。

（３）次いで、例１の工程１～工程３と同様にして、膜厚 26 nm の窒化チタン膜、膜厚 26 nm の微吸収 SiN_x 膜、膜厚 70 nm のシリカ膜、を順次形成した。

例１と同様にして、得られた光吸収性反射防止フィルムの分光反射率を測定した。分光反射率の測定時には、表面反射だけを測定するために裏面に黒色ラッカーを塗布して裏面反射を消した状態で測定した。得られた光吸収性反射防止フィルムについて、例１と同様にして、分光反射率を測定した結果を図１０に示す。

また、得られた光吸収性反射防止フィルムに対して、耐久試験として、恒温恒湿槽（ 50°C 95%RH）に48時間投入した後、エタノールを含ませたガーゼに約 2 kg/cm^2 の加重をかけて10往復こすり、膜の剥離が発生するかどうかを目視観察したところ、剥離は全く認められなかった。

（例８）

例７における（３）での膜構成を例２の膜構成とした以外は例７と同様にして光吸収性反射防止フィルムを形成した。得られた光吸収性反射防止フィルムの分光反射率を例７と同様にして測定した結果を図１１に示す。また、得られた光吸収性反射防止フィルムに対して例７同様に耐久試験を行ったが、剥離は全く認められなかった。

（例９）

例７の（１）、（２）に示す操作と同様にしてアクリレートハードコート付きPETフィルム上に膜厚 2 nm の透明 SiN_x 膜を形成した。次いで、例３の工程１および工程２と同様にして、膜厚 26 nm の窒化チタン膜、膜厚 30 nm の微吸収 SiN_x 膜、を順次形成した。次いで、例５と同様にして、スパッタリングガスをアルゴンと窒素の混合ガス（窒素50体積%）に切り替え、シリコンターゲットに図２に示す波形の電力（投入電力密度約 1 W/cm^2 ）を印加し、透明 SiN_x 膜を膜厚 5 nm で形成した。次いで、例１の工程３と同様にして、膜厚 70 nm のシリカ膜を形成した。得られた光吸収性反射防止フィルムに対して例７同様の耐久試験を行ったが、剥離は全く認められなかった。

(例 10)

例 7 における (3) での膜構成を例 4 の膜構成とした以外は例 7 と同様にして光吸収性反射防止フィルムを形成した。得られた光吸収性反射防止フィルムの分光反射率を例 7 と同様にして測定した結果を図 12 に示す。また、得られた光吸収性反射防止フィルムに対して例 7 同様の耐久試験を行ったが、剥離は全く認められなかった。

(例 11)

真空槽内に、金属ジルコニウムと、比抵抗 $1.2 \Omega \cdot \text{cm}$ の N 型シリコン (リンドーブ単結晶) とをターゲットとしてカソード上に設置し、真空槽を $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ まで排気した。真空槽内に設置したソーダライムガラス基体 10 上に次のようにして 3 層膜を形成し、図 1 に示すような光吸収性反射防止体を得た。

スパッタリングガスとしてアルゴンと窒素の混合ガス (窒素が 15 体積%) を導入し、圧力が約 $2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ になるようコンダクタンスを調整した。次いでジルコニウムのカソードに負の直流電圧 (投入電力密度約 1.5 W/cm^2) を印加し、ジルコニウムターゲットの DC スパッタリングにより、膜厚 19 nm の窒化ジルコニウム膜 11 を第 1 層の光吸収膜として成膜した。

次に、スパッタリングガスの窒素分率を 30% に変更し、また、膜厚を変更した以外は、例 1 の工程 2 と同様にして、膜厚 33 nm の微吸収 SiN_x 膜 12 を第 2 層の微吸収膜として形成した。

次に、スパッタリングガスとして酸素ガス (酸素が 100 体積%) を導入し、また、膜厚を変更した以外は例 1 の工程 3 と同様にして、膜厚 68 nm のシリカ膜 13 を第 3 層の低屈折率膜として形成した。

得られた光吸収性反射防止ガラスの分光透過率と分光反射率を例 1 と同様にして測定した。得られた分光透過率の曲線 41 および分光反射率の曲線 42 を図 20 に示す。分光透過率曲線を図 3 のものと比較すると、透過率のピークが短波長側にずれており、透過色が青みが掛っていることがわかる。また、表 1 に示すように、表面抵抗値はやや高いが、成膜条件の調整や、ターゲットに窒化ジルコニウムを用いるなどにより下げることができる。

(例 12 (比較例))

例 1 と同様の装置を用い、真空槽を 1×10^{-5} Torr まで排気した。真空槽内に設置したソーダ石灰ガラス基体 10 上に次のようにして 2 層膜を形成した。すなわち、ITO ターゲットを用い、アルゴンと酸素の混合ガス（酸素 1 体積 %）をスパッタリングガスとして用いて DC スパッタリングを行い、膜厚 30 nm の ITO の第 1 層を形成し、次いで、例 1 の工程 3 と同様に膜厚 110 nm のシリカ膜を成膜した。例 1 と同様に測定した分光反射率の結果を図 13 に示す。

（例 13（比較例））

膜構成を変更した以外は例 12 と同様に膜厚 30 nm の窒化チタン膜を成膜した後、工程 3 と同様に膜厚 100 nm のシリカ膜を形成した。得られたサンプルを、例 1 と同様の手法で測定した分光反射率の結果を図 14 に示す。

（例 14（比較例））

膜構成を変更した以外は例 1 と同様に膜厚 26 nm の窒化チタン膜を成膜した後、スパッタリングガスを窒素 50 体積 % のアルゴンと窒素の混合ガスに切り替え 1 kW/cm^2 の投入電力密度で、膜厚 40 nm の透明 SiN_x 膜を成膜した。次いで、工程 3 と同様に膜厚 46 nm のシリカ膜を形成した。例 1 と同様の手法で測定した分光反射率の結果を図 15 に示す。また、第 2 層の透明 SiN_x 膜のみを別に成膜し、透明 SiN_x 膜の光学定数を分光エリプソメトリで測定したところ、550 nm における屈折率は 1.90、消衰係数は 0.02 であった。

（例 15（比較例））

膜構成を変更した以外は例 1 と同様に膜厚 12 nm の窒化チタン膜を成膜した後、スパッタリングガスを窒素 50 体積 % のアルゴンと窒素の混合ガスに切り替え、例 5 におけるバリア層と同様に膜厚 5 nm の透明 SiN_x 膜を成膜した。次いで、工程 3 と同様に膜厚 85 nm のシリカ膜を形成した。得られた光吸収性反射防止膜の分光反射率は、可視域の範囲で広い低反射特性を示したが、視感透過率は 69.7 % であり低い視感透過

率は得られなかった。

以上の例 1 ～ 15 で得られた光吸収性反射防止体について、非接触の電気伝導率計で測定したシート抵抗値と、分光反射曲線から求めた視感反射率と、簡易透過率計により測定した視感透過率と、シリカ膜側からの入射光に対する光吸収率（以下、単に光吸収率という）と、反射率が 1.0 % 以下の波長範囲とを、まとめて表 1 に示す。

また、例 2 及び例 5 の光吸収性反射防止ガラスそれぞれに対しては、450℃、30 分の熱処理を 2 回施した。熱処理後の分光反射率をそれぞれ図 16 および図 17 に示す。前記同様にして測定した、シート抵抗値、視感反射率、視感透過率、光吸収率、および反射率が 1.0 % 以下の波長範囲を表 2 に示す。

表 1 および図 4 ～ 17 からわかるとおり、本発明の光吸収性反射防止体は、簡単な膜構成でありながら、優れた反射防止特性を有し、低透過率で、耐熱性にも優れる。特に、例 1、2、3、4、5、7、8、9、10 は、その分光反射曲線（例 9 は図なし）からわかるように、基体と反対側からの入射光に対する反射率が、波長 500 ～ 650 nm において 0.6 % 以下という優れた反射防止特性を有する。

透明膜のみで構成した例 12（比較例）と例 1 の分光反射率曲線を比べると、例 1 の分光反射率曲線の方が低反射領域が広く、優れた反射防止特性を示すことがわかる。

また、分光透過率曲線および表 1 の視感透過率からわかるとおり、本発明の光吸収性反射防止体は低い透過率を有する。したがって、本発明を CRT 等のディスプレイ画面の前面に設置されるパネルガラス、フェイスプレート、フィルタガラス等に適用した場合には表示画面のコントラストを改善する効果が透明の反射防止膜の場合より顕著となる。

また、これらの例からわかるとおり、本発明によれば、光吸収膜と微吸収 SiNx 膜の膜厚を好ましい範囲内で選択することにより、本発明の光吸収性反射防止体のシリカ膜側（基体と反対側）からの入射光に対する光吸収率を 30 ～ 65 % の範囲で調整できる。

また、例 13 と例 1 ～ 10 とを比較すればわかるとおり、例 1 ～ 10 のように

、微吸収 SiN_x 膜を第2層として吸収膜と低屈折率膜との間に挿入することで、きわめて広い低反射波長領域を得ることができる。同じ基体を用い、同じ材質の光吸収膜（第1層）を同じ膜厚で用いた場合、本発明のように微吸収 SiN_x 膜を第2層として用いた方が、透明の SiN_x 膜を用いた場合に比べ、反射率が1%以下の波長範囲の長波長側の波長を短波長側の波長で除した値（長波長側の波長/短波長側の波長）をより大きい値とすることができる、すなわち、広い低反射波長領域を得ることができる。なお、例13のように第2層に透明の SiN_x 膜を用いた場合、本発明のように、可視光領域中央部で極大値を有するような分光反射スペクトルを得ることは困難であり、したがって反射色調が制約される。

また、例14と例1～3、5との比較からわかるとおり、同じガラス上に TiN_x 、 SiN_x 、 SiO_2 が形成された場合、 SiN_x が微吸収膜であることにより低反射領域が広がる。

例15と例1～10を比較すればわかるとおり、例1～10のように、微吸収 SiN_x 膜を第2層として吸収膜と低屈折率膜との間に挿入することで、きわめて広い低反射波長領域を保ちながら、低い視感透過率を得ることができる。すなわち、得られる透過率の範囲を低透過率側に大きく広げうる。

基体としてソーダライムガラスを用いた場合、透過率が45～70%の範囲で、窒化チタン膜（光吸収膜）、微吸収 SiN_x 膜（微吸収膜）、シリカ膜（低屈折率膜）の最適膜厚と、微吸収 SiN_x 膜の400nmにおける消衰係数の最適値との関係をグラフ化して示したのが図18である。この図を見れば、所望の透過率を得るための各層の成膜条件を予測できる。また、この図より、本発明の光吸収性反射防止体を適用するのに適した透過率領域においては、各層の膜厚の関係が、第1層 \leq 第2層<第3層（特に第1層<第2層<第3層）の関係にあることが好ましいことがわかる。

したがって、透過率の高いパネル用ガラス（例えば約80%）を基体として用いた場合に、所望の最終総透過率を得るのに、各層をどのように成膜すればよいかをあらかじめ設計できる。

本発明の光吸収性反射防止体の透過率は連続的に変えるので、パネル素地の透過率を調整することなしに、所望の最終透過率のブラウン管が得られる。した

がって、ブラウン管品種に応じて、パネル素地を替える必要がなくなり、生産上きわめて有利である。

- また、上記の様々な実施例とその分光反射スペクトルからわかるとおり、微吸収 SiN_x 膜の膜厚を適切に選ぶことにより、分光反射スペクトル中の可視光領域中央部での極大の大きさを任意に選択できる。これにより、シリカ層の膜厚と相まって、反射色調の選択がかなりの範囲で自由に行いうる。

また、例2の図5と図16の比較からわかるとおり、微吸収 SiN_x 膜がバリア層としての機能を一部有するために、熱処理によっても反射防止性能がそれほど損われない。また、例5の図8と図17の比較からわかるとおり、バリア層として透明 SiN_x 膜を5nm挿入したものはさらに優れた耐熱処理特性を示す。

また、例7～10からわかるとおり、プラスチック基体においても、適切な前処理（プラズマ処理）を行うことにより、反射防止特性を維持したまま、実用上十分な密着力を有する。

[表 1]

例	表面抵抗値 (Ω/\square)	視感反射率 (%)	視感透過率 (%)	光吸収率 (%)	反射率が 1 % 以下 の波長範囲 (nm)
1	230	0.03	48.1	50.9	426 ~ 716
2	210	0.12	47.5	51.4	408 ~ 763
3	220	0.38	47.1	51.5	380 以下 ~ 780 以上
4	250	0.16	57.0	41.7	445 ~ 780 以上
5	210	0.22	47.0	51.8	413 ~ 780 以上
6	200	0.49	46.7	51.8	380 以下 ~ 780 以上
7	220	0.27	49.6	49.1	460 ~ 672
8	200	0.06	48.7	50.2	443 ~ 740
9	210	0.18	48.8	50.0	455 ~ 758
10	280	0.30	57.0	41.7	450 ~ 780 以上
11	990	0.20	52.0	46.8	443 ~ 721
12	220	0.82	94.7	0.4	522 ~ 645
13	220	1.22	48.7	49.1	---
14	230	0.11	49.8	49.1	431 ~ 698
15	300	0.10	69.7	28.2	417 ~ 771

[表 2]

例	表面抵抗値 (Ω/\square)	視感反射率 (%)	視感透過率 (%)	光吸収率 (%)	反射率が 1 % 以下 の波長範囲 (nm)
2	380	0.31	55.2	43.2	438 ~ 757
5	320	0.35	53.6	44.8	436 ~ 780 以上

産業上の利用の可能性

本発明の光吸収性反射防止体は、広範囲の波長領域における充分な低反射性能を有し、透過率、反射色調にも自由度がある。また、本発明の光吸収性反射防止体は層数が少ないため生産性の点でも有利である。

また、透過率を低下させることによりコントラストを上げることができ、抵抗値が $1\text{ k}\Omega/\square$ 以下で、電磁波遮蔽性能を有する。

また、本発明の光吸収性反射防止体は、膜界面の数が少なく耐擦傷性等の機械的強度や、耐熱性に優れている。

また、本発明において、成膜方法としてDCスパッタリング法を用いる場合は、プロセスの安定性や大面積化が容易であることなどの利点があり、低コストで光吸収性反射防止体を生産できる。

また、本発明による光吸収性反射防止体は、耐熱性に優れ、ブラウン管のパネルガラスに要求される程度の熱処理には充分耐えられるため、ブラウン管のパネルガラスに限らず、耐熱性の要求される用途への適用が期待できる。

請 求 の 範 囲

1. 基体上に、基体側から光吸収膜の第1層と、波長400～700nmにおいて微吸収を有しかつ消衰係数が波長400～700nmにおいて短波長側ほど大きい材料からなる第2層と、波長400～700nmにおいて透明で屈折率が1.55未満の材料からなる第3層とが順次形成されていることを特徴とする光吸収性反射防止体。
2. 第2層が、消衰係数が波長400nmにおいて0.05～0.6である材料からなる請求項1に記載の光吸収性反射防止体。
3. 第2層が、屈折率が1.8以上の材料からなる請求項1または2に記載の光吸収性反射防止体。
4. 第2層が、シリコン窒化物を主成分とする材料、ビスマス酸化物を主成分とする材料またはクロム酸化物を主成分とする材料からなる請求項1～3のいずれかに記載の光吸収性反射防止体。
5. 第1層が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる1種以上の金属の窒化物を主成分とする材料からなる請求項1～4のいずれかに記載の光吸収性反射防止体。
6. 第3層が、シリコンと酸素とを含有する材料からなる請求項1～5のいずれかに記載の光吸収性反射防止体。
7. 第1層の幾何学的膜厚が5～40nm、第2層の幾何学的膜厚が2～40nm、かつ、第3層の幾何学的膜厚が40～110nmである請求項1～6のいずれかに記載の光吸収性反射防止体。
8. 第2層と第3層との間にアルミニウム窒化物または透明なシリコン窒化物を主成分とする層を有する請求項1～7のいずれかに記載の光吸収性反射防止体。
9. 光吸収性反射防止体の波長400～700nmにおける光吸収率が30～65%である請求項1～8のいずれかに記載の光吸収性反射防止体。
10. 第3層側からの入射光に対する反射率が、波長500～650nmにおいて0.6%以下である請求項1～9のいずれかに記載の光吸収性反射防止体。
11. 基体が、ディスプレイ用の表示面の前面を構成する、ガラス基板、プラスチック基板またはプラスチックフィルムである請求項1～10のいずれかに記載

の光吸収性反射防止体。

12. 基体が有機材料からなり、基体と第1層との間にシリコン窒化物を主成分とする層を有する請求項1～11のいずれかに記載の光吸収性反射防止体。

13. 基体上に、基体側から光吸収膜の第1層と、波長400～700nmにおいて微吸収を有しかつ消衰係数が波長400～700nmにおいて短波長側ほど大きい材料からなる第2層と、波長400～700nmにおいて透明で屈折率が1.55未満の材料からなる第3層とを順次形成することを特徴とする光吸収性反射防止体の製造方法。

14. 基体として有機材料からなる基体を用い、第1層を形成する前に前記基体に対してプラズマ処理を行う請求項13に記載の製造方法。

15. プラズマ処理が、基体を真空槽内に設置した後、基体の裏面に配置された電極に高周波電力を印加することにより実施され、基体面への投入電力を P (W/cm^2)、該電極の自己バイアス電位を V (V)としたとき、処理時間 t (sec)が $2P \cdot t / (V \cdot e \cdot \pi) > 5 \times 10^{15}$ (e は電気素量であり、 1.6×10^{-19} (C))を満たす請求項14に記載の製造方法。

1/19

図1

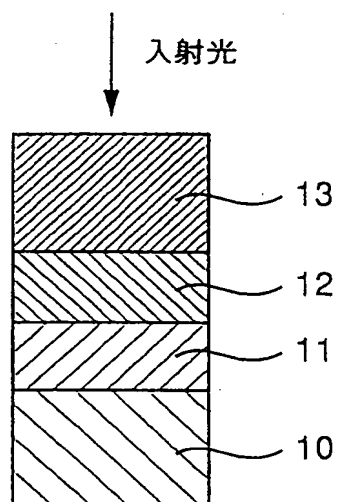


図2

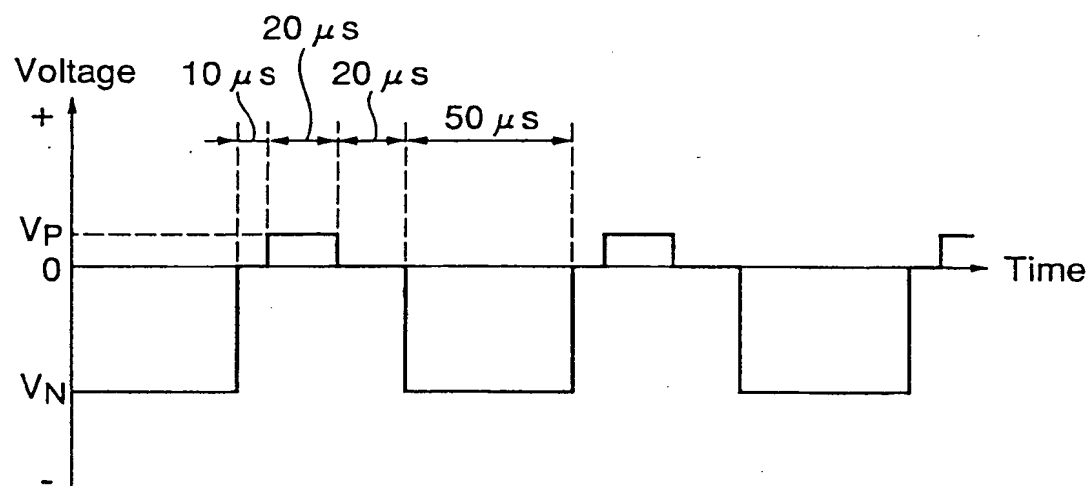
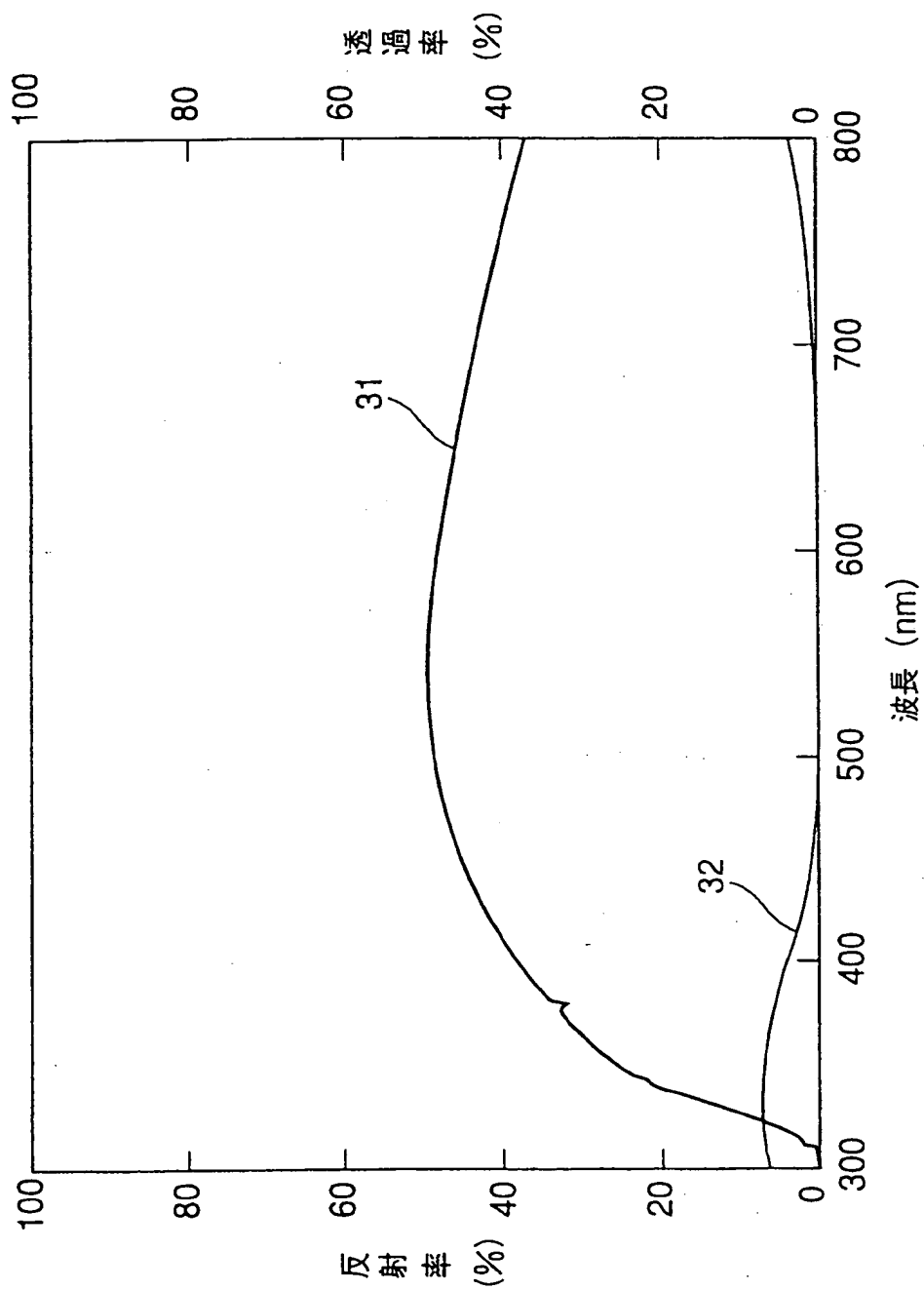


図3



3/19

図4

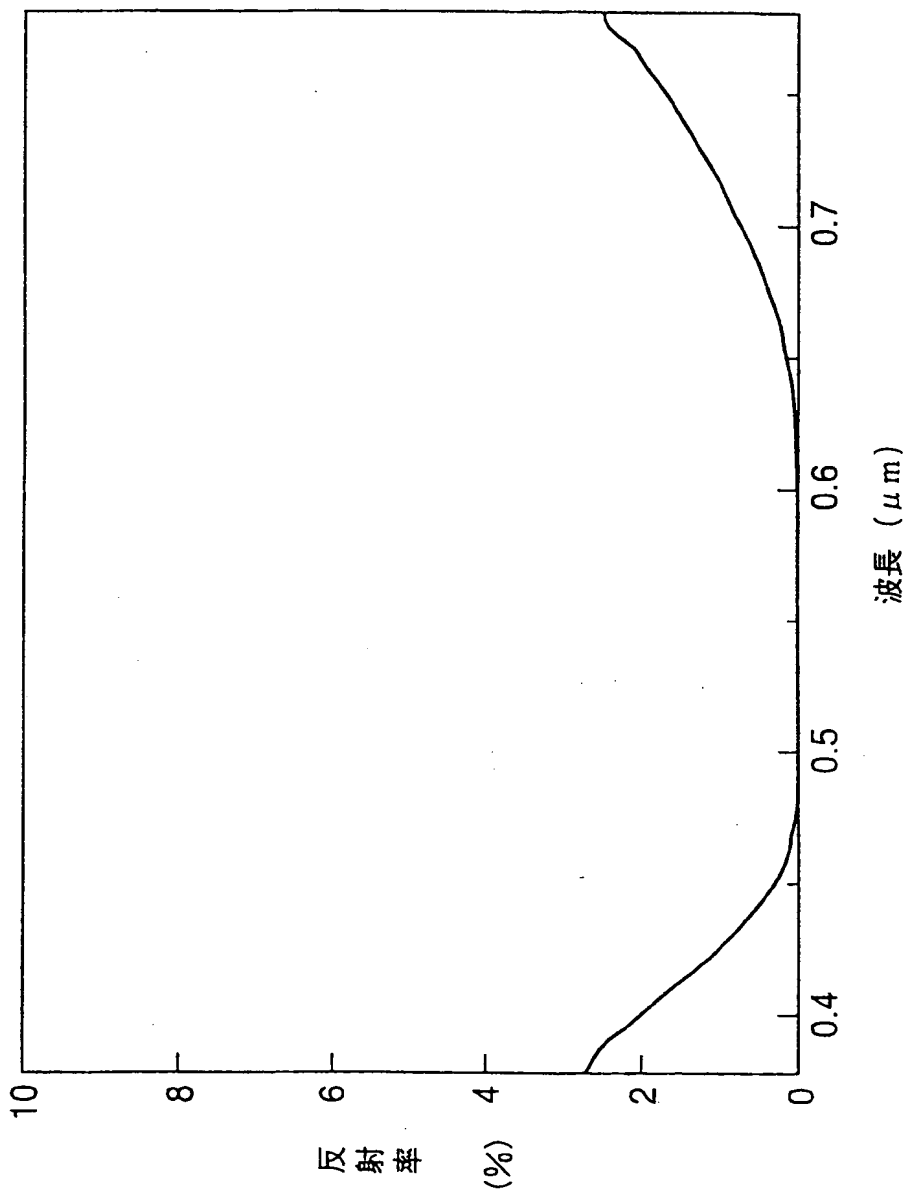
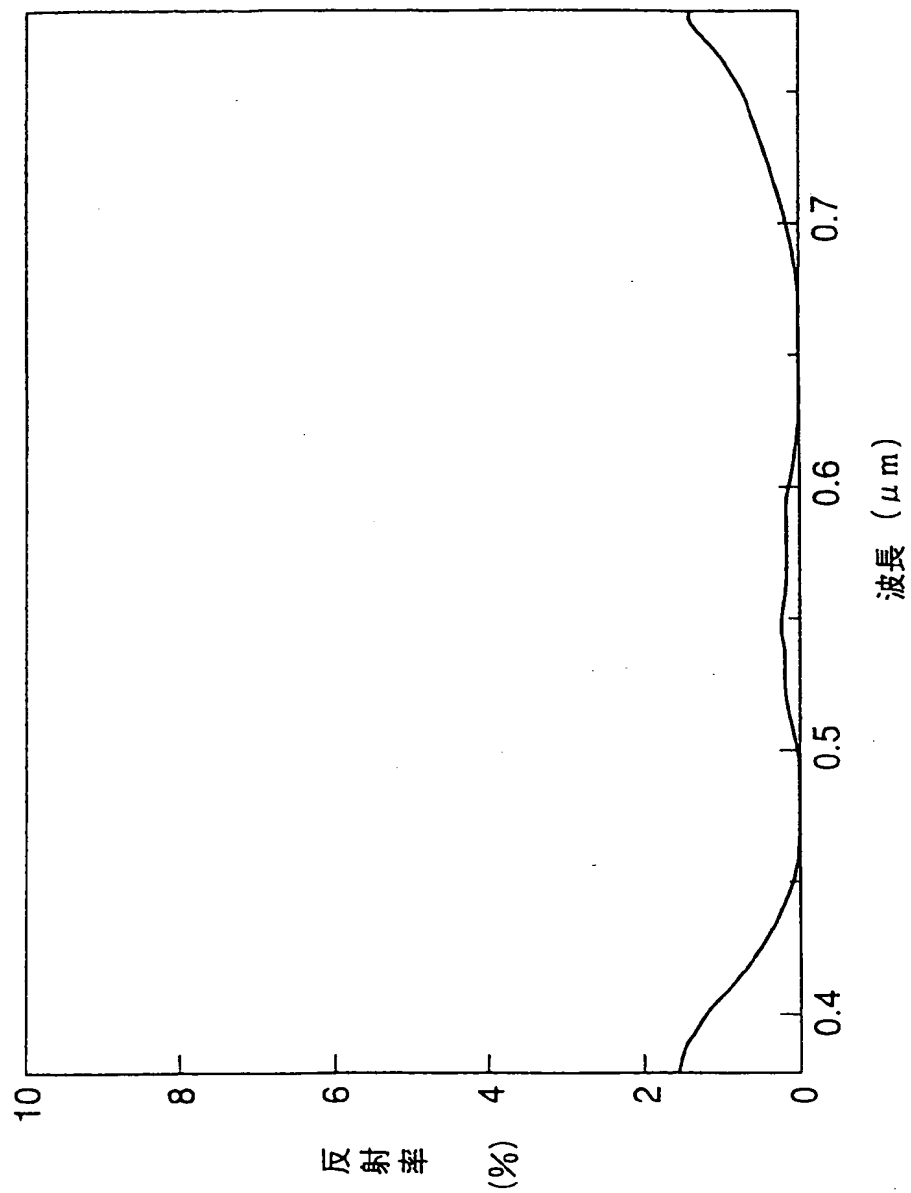


図5



5/19

図6

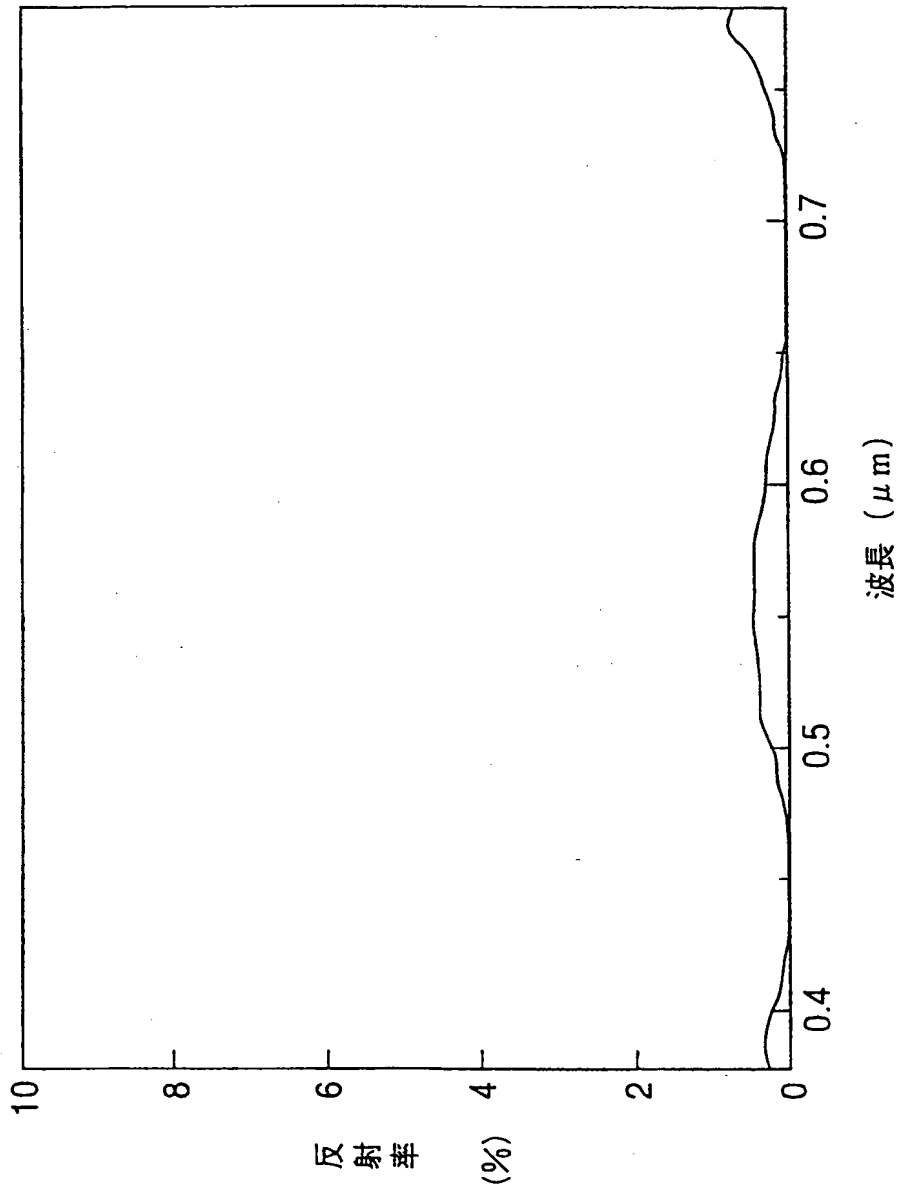


図7

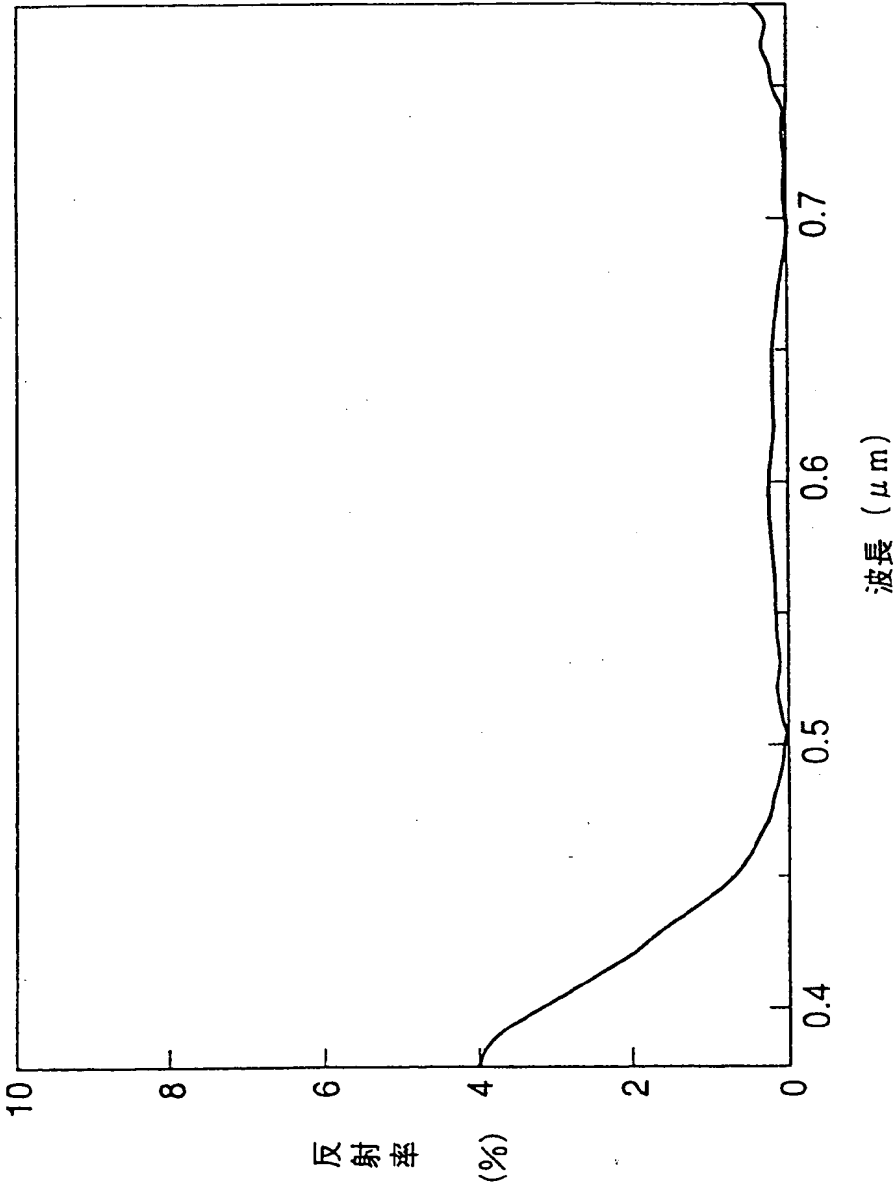


図8

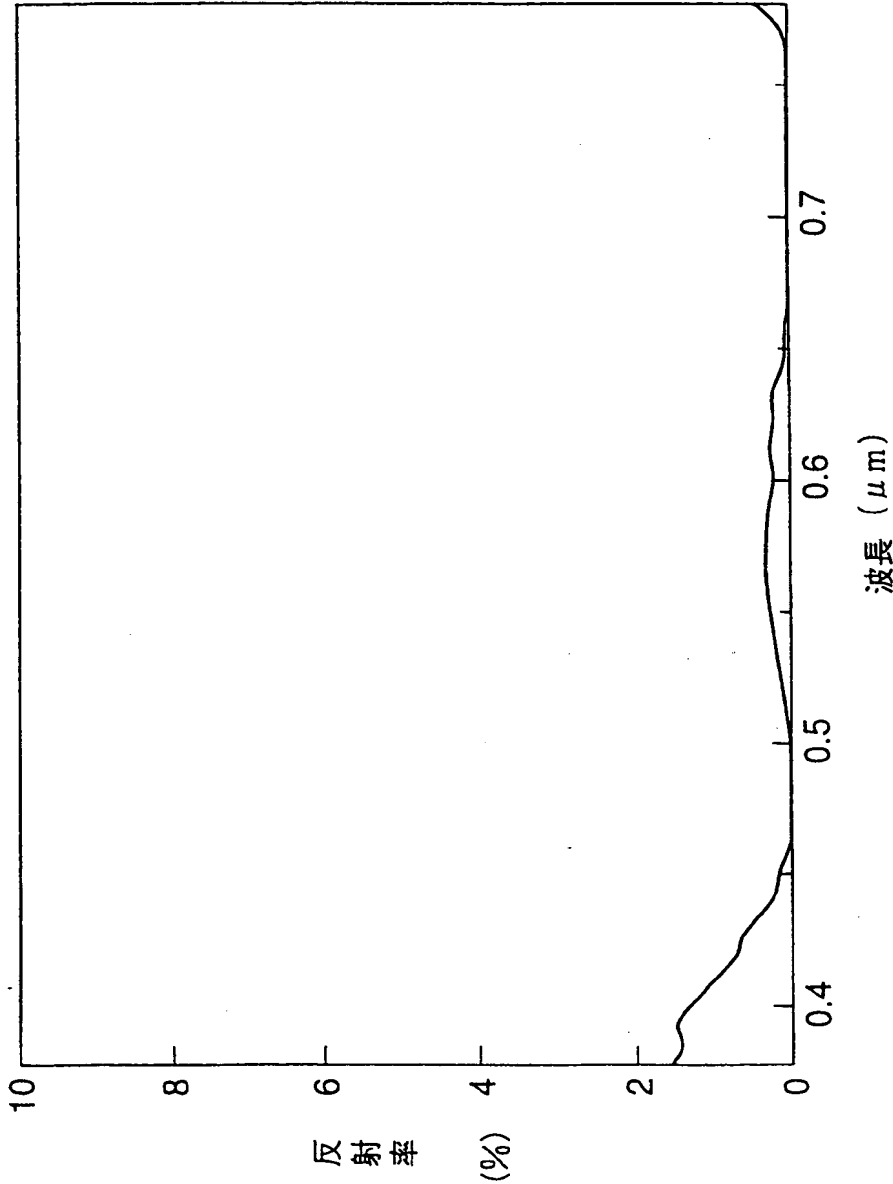


図9

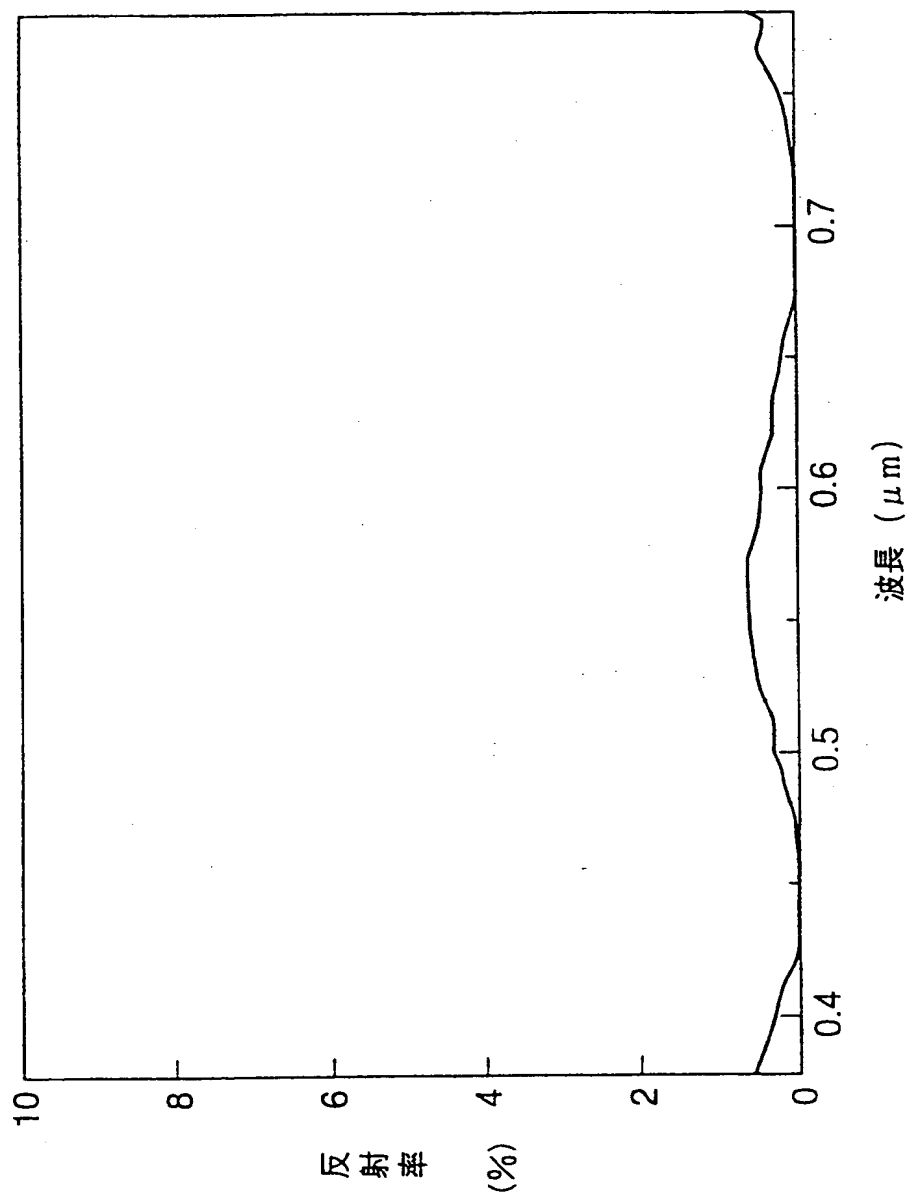
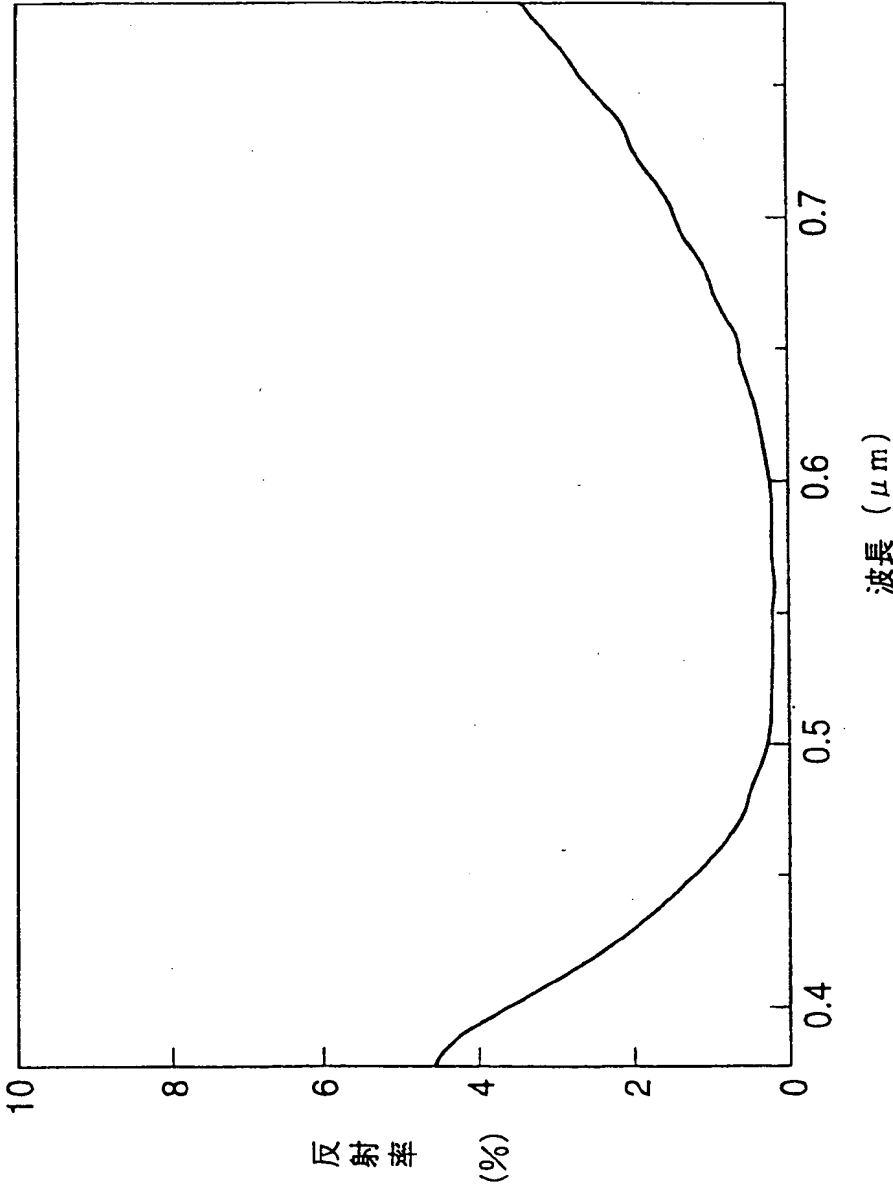


図10



10/19

図11

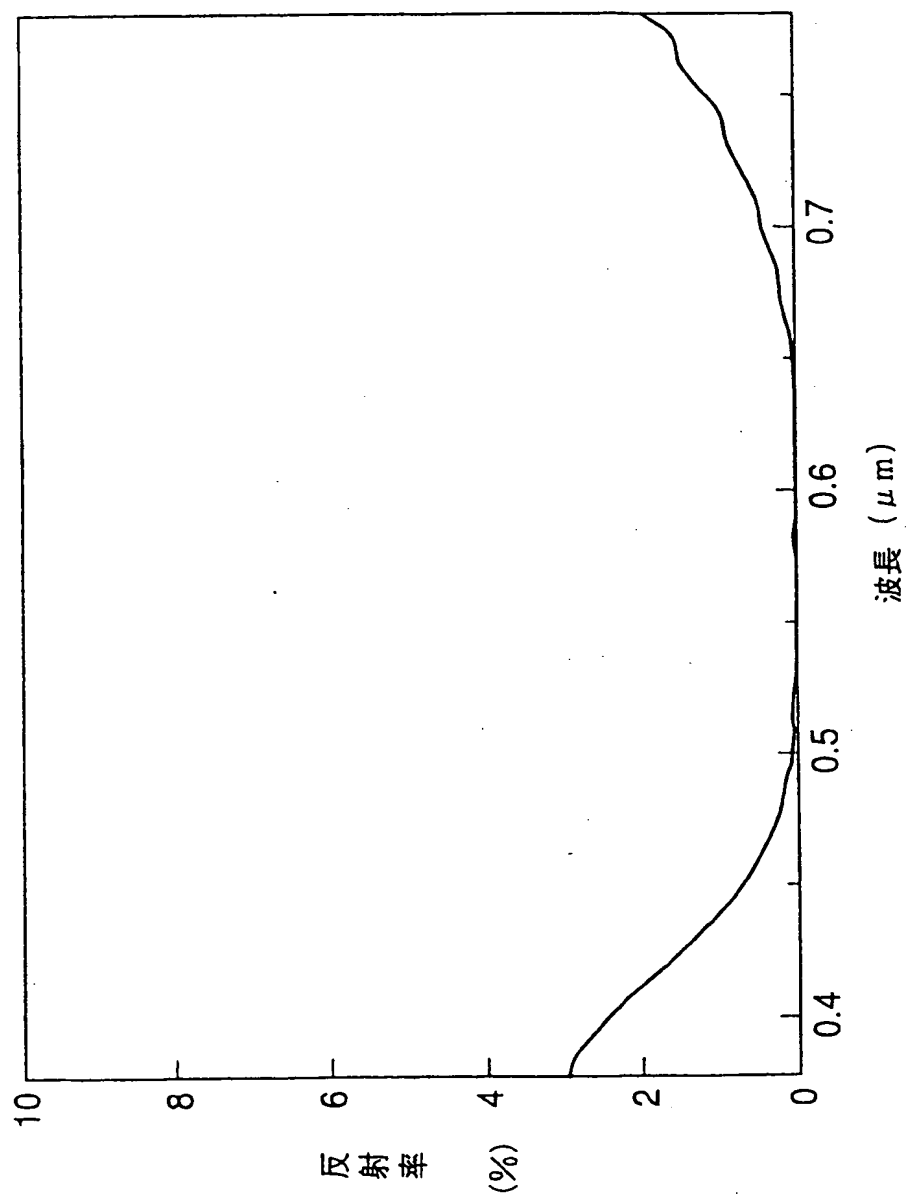


図12

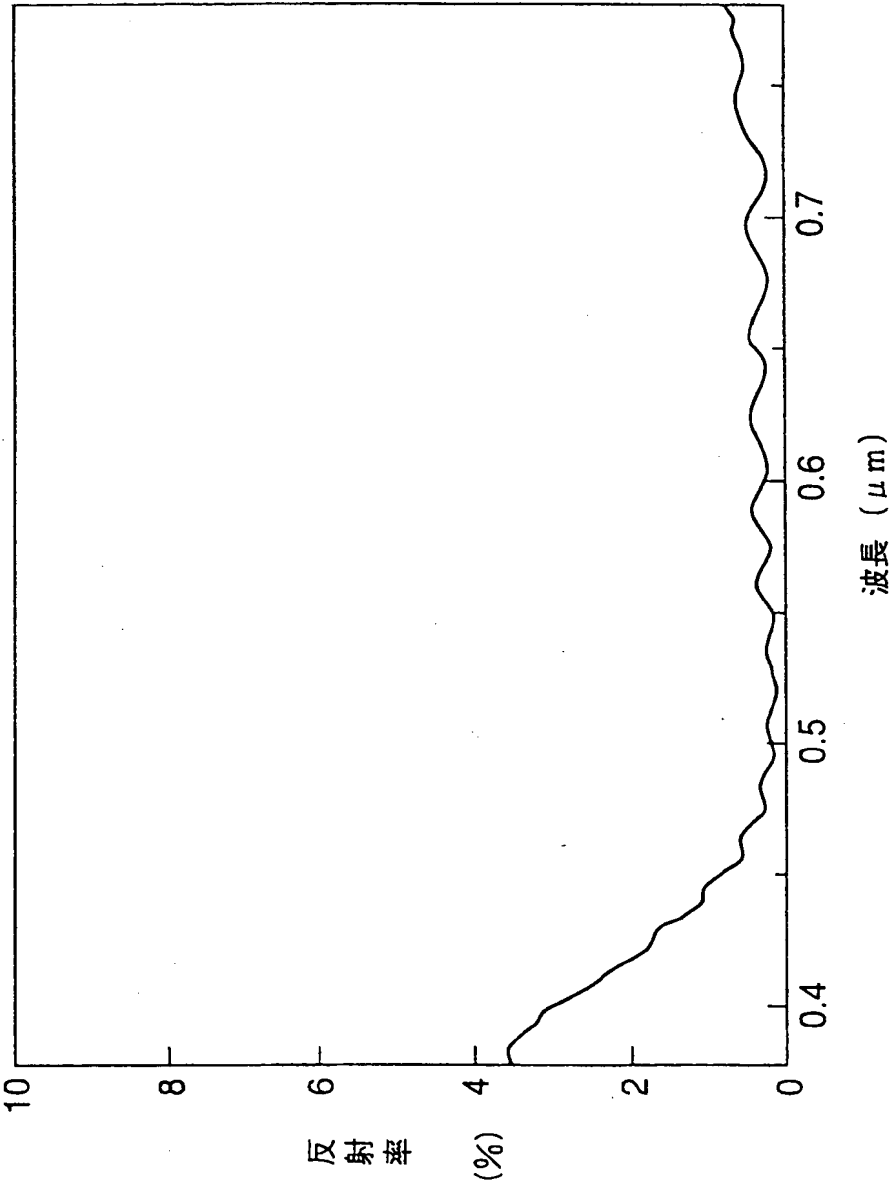


図13

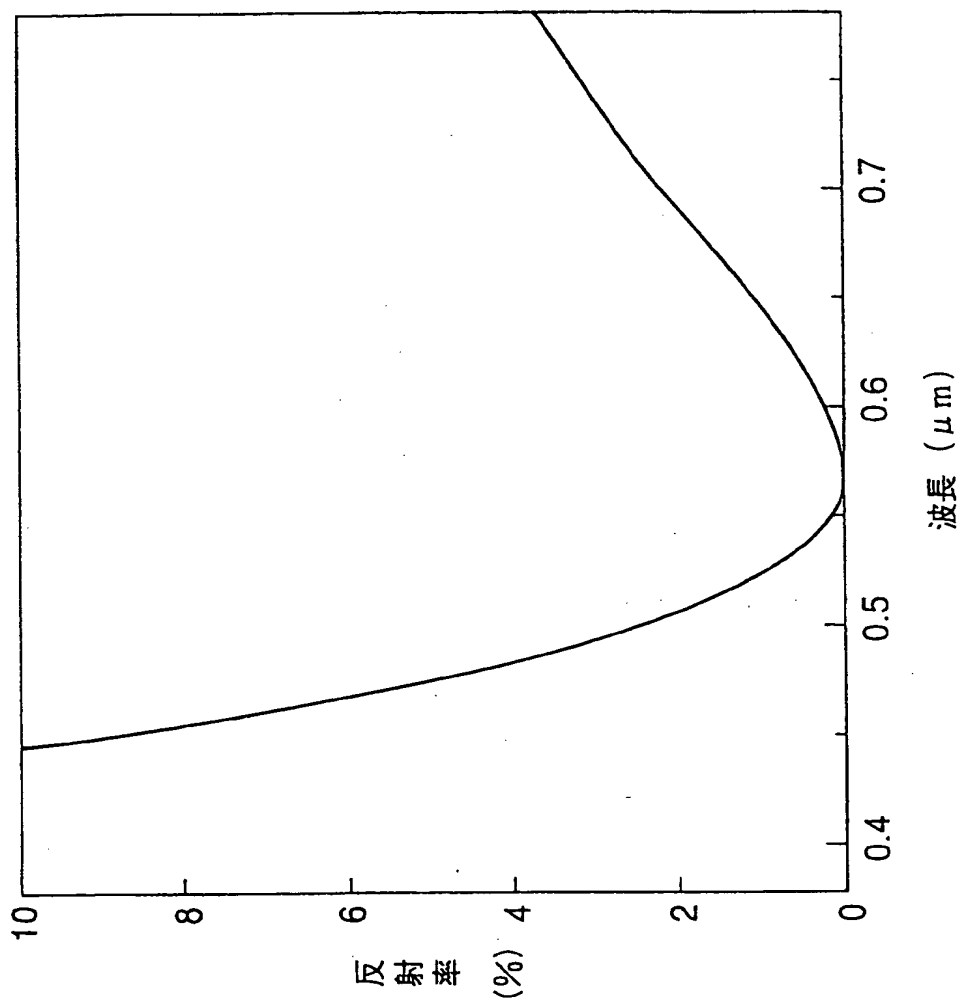


図14

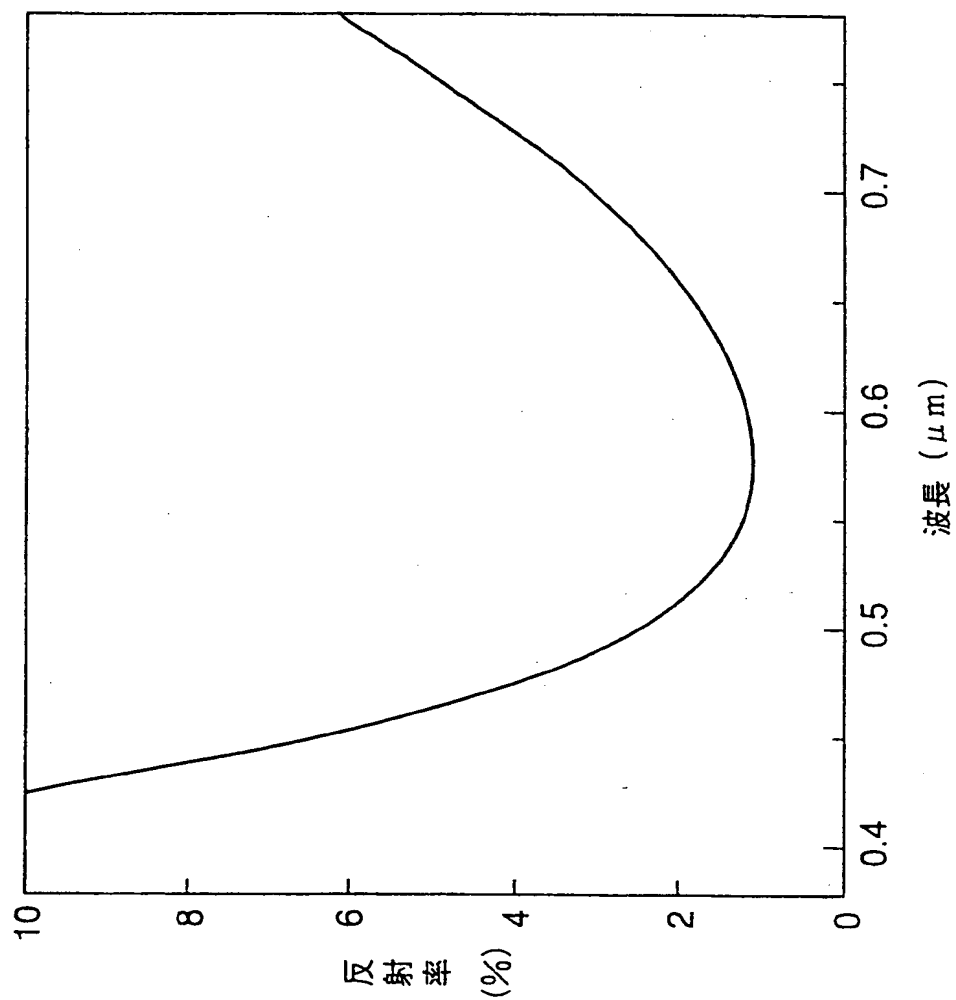
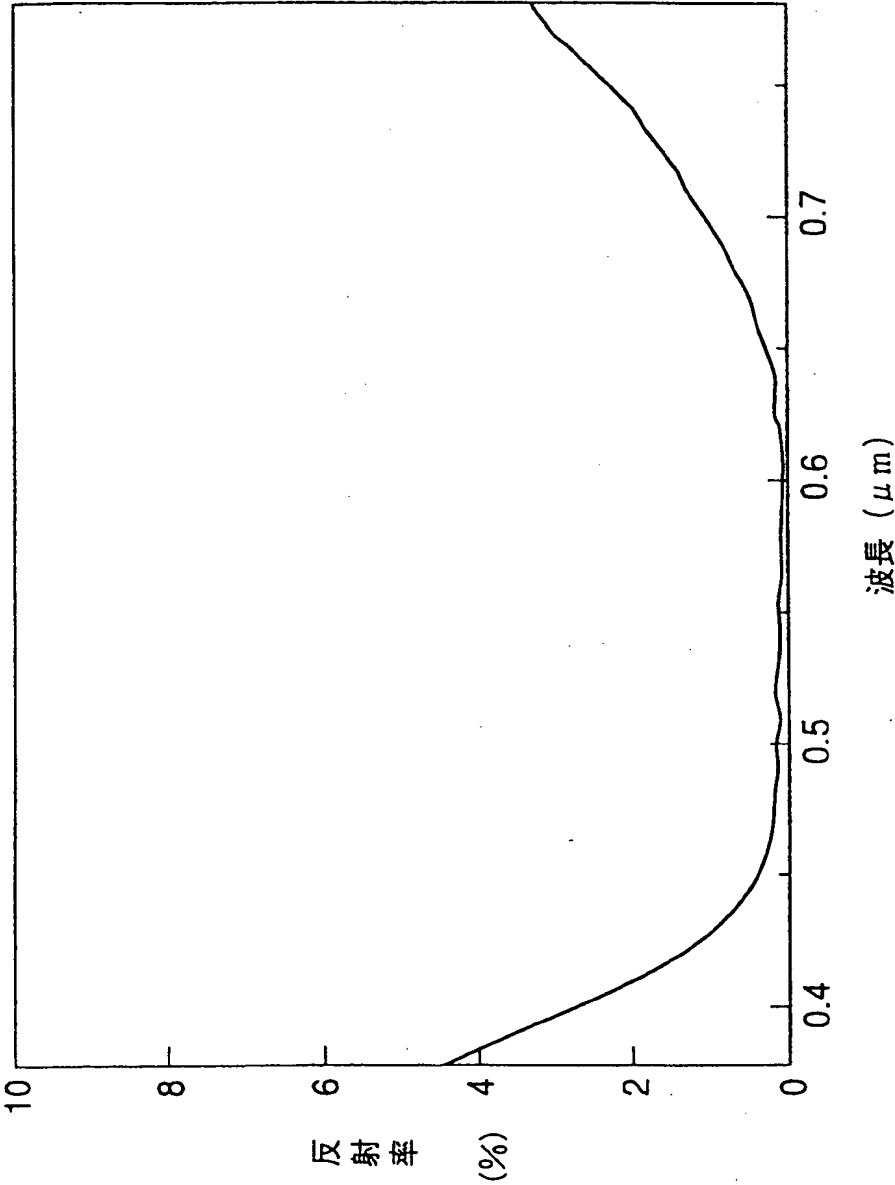
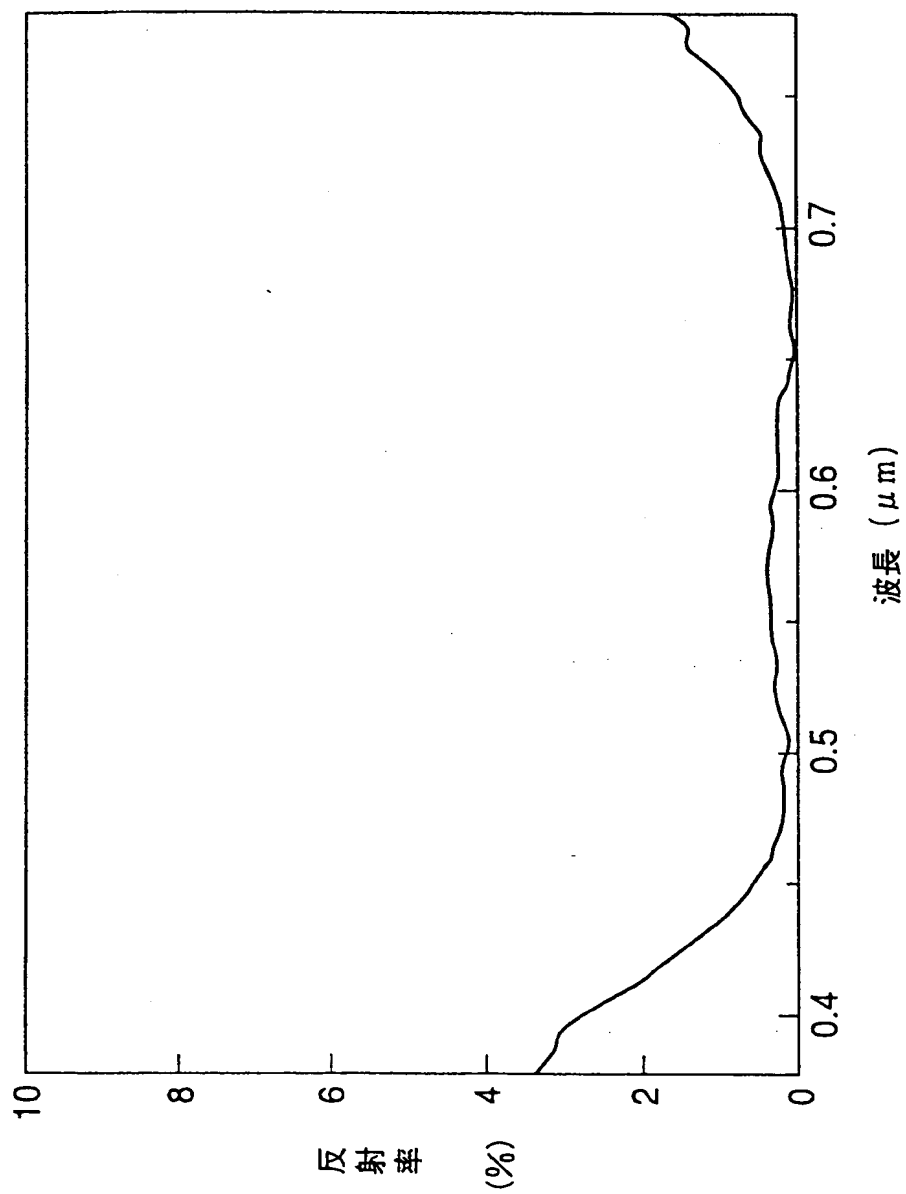


図15



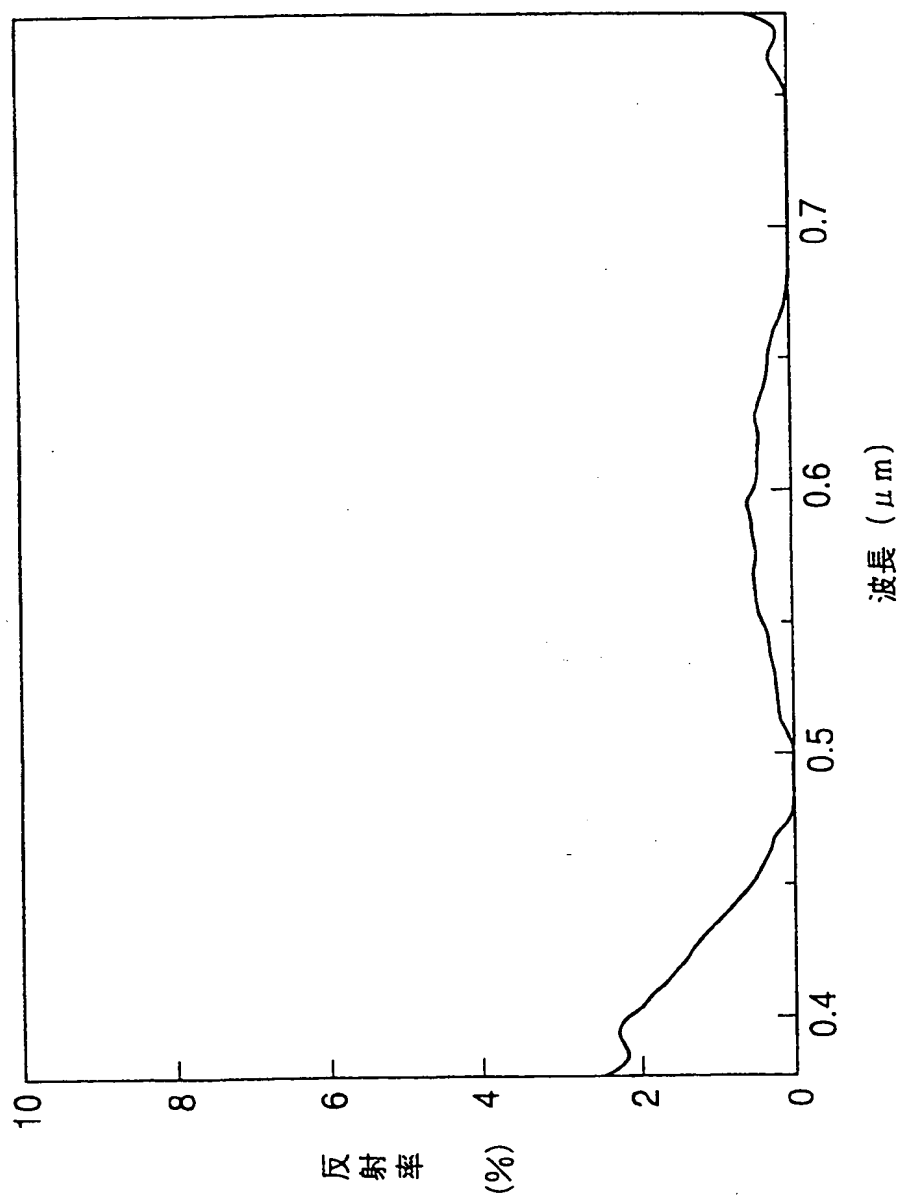
15/19

図16



16/19

図17



17/19

図18

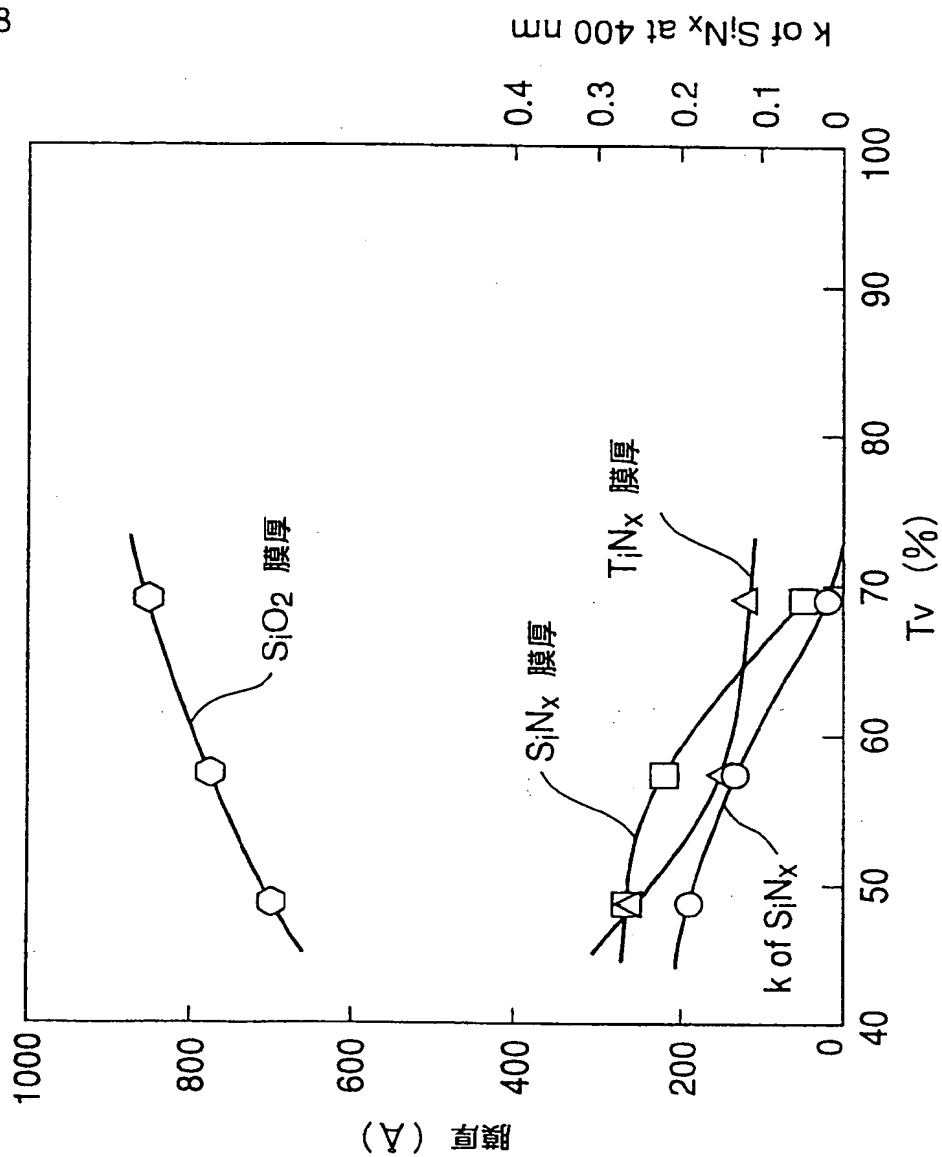
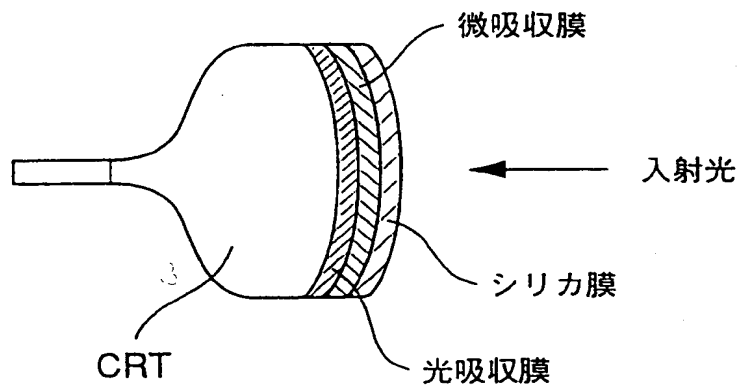
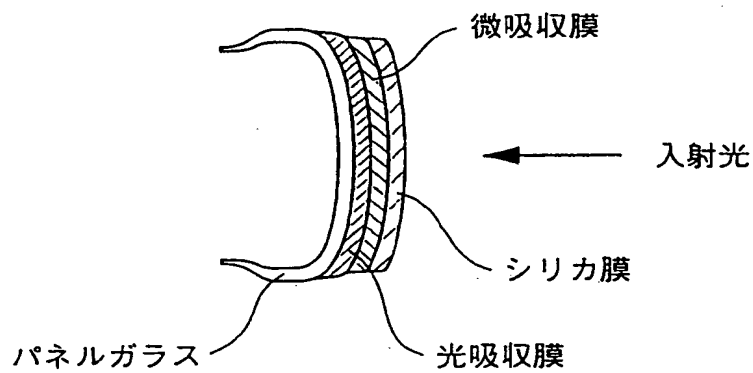


図19

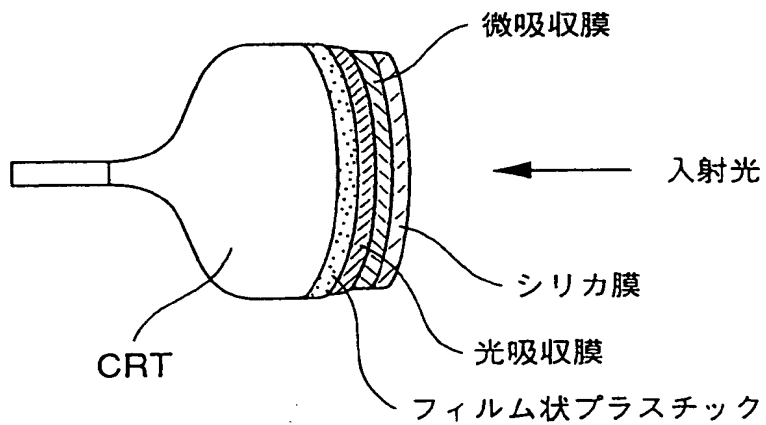
(A)



(B)

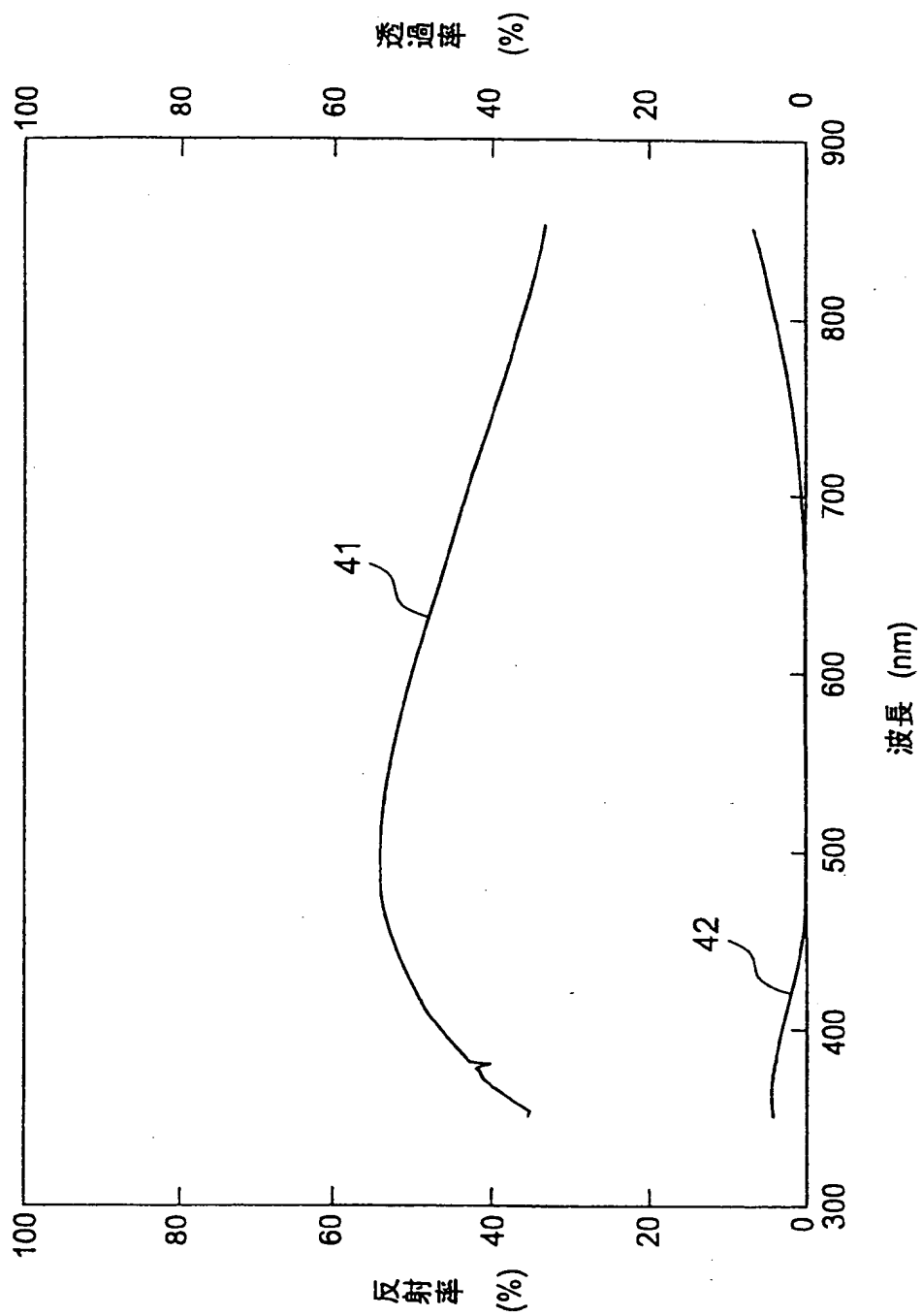


(C)



19/19

図20



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ G02B1/11, H01J5/08, 5/16, 29/88, 29/89, B32B7/02, G09F9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ G02B1/11, H01J5/08, 5/16, 29/88, 29/89, B32B7/02, G09F9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1950-1999	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	JP, 10-186103, A (Sony Corp.), 14 July, 1998 (14. 07. 98), Full text ; all drawings (Family: none)	1-15
Y	JP, 1-257801, A (Nitto Denko Corp.), 13 October, 1989 (13. 10. 89), Claims ; Fig. 1 (Family: none)	1-15
Y	JP, 62-17701, A (Seiko Epson Corp.), 26 January, 1987 (26. 01. 87), Claims ; Fig. 1 (Family: none)	1-15
A	JP, 10-26704, A (Toppan Printing Co., Ltd.), 27 January, 1998 (27. 01. 98), Claims ; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-15
A	JP, 6-208003, A (Toshiba Corp.), 26 July, 1994 (26. 07. 94), Claims & EP, 596531, A1 & US, 5444329, A & US, 5652476, A	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 May, 1999 (12. 05. 99)

Date of mailing of the international search report
25 May, 1999 (25. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/00841

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁸ G02B 1/11, H01J 5/08, 5/16, 29/88, 29/89 B32B 7/02, G09F 9/00			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁸ G02B 1/11, H01J 5/08, 5/16, 29/88, 29/89 B32B 7/02, G09F 9/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1950-1999 日本国公開実用新案公報 1971-1999 日本国登録実用新案公報 1994-1999 日本国実用新案登録公報 1996-1999			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
PY	J P, 10-186103, A (ソニー株式会社) 14. 7月. 1998 (14. 07. 98) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-15	
Y	J P, 1-257801, A (日東電工株式会社) 13. 10月. 1989 (13. 10. 89) 特許請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	1-15	
Y	J P, 62-17701, A (セイコーエプソン株式会社) 26. 1月. 1987 (26. 01. 87) 特許請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	1-15	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 12. 05. 99		国際調査報告の発送日 25.05.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 昌哉 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3270	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-26704, A (凸版印刷株式会社) 27. 1月. 98 (27. 01. 98) 特許請求の範囲、第1、2図 (ファミリーなし)	1-15
A	J P, 6-208003, A (株式会社東芝) 26. 7月. 94 (26. 07. 94) 特許請求の範囲 & E P, 596531, A1 & U S, 5444329, A & U S, 5652476, A	1-15

THIS PAGE BLANK (USPTO)